www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 31, 1970, no. 10

Karakteristieke luminescentie

Gedurende de afgelopen vijf jaar zijn een groot aantal nieuwe fosforen ontdekt, die onmiddellijk toepassing hebben gevonden op verlichtings- en televisiegebied. Deze fosforen hebben gemeenschappelijk dat het luminescerende centrum een ion van een der zeldzame aardmetalen is. Een niet onbelangrijk deel van de nieuwe fosforen is ontdekt in Philips' Natuurkundig Laboratorium.

Deze ontdekking van nieuwe fosforen heeft het fundamentele onderzoek naar de vele raadsels rond fosforen, b.v. inzake emissiekleur en rendement, sterk gestimuleerd. Zo kende men tot voor enige jaren geen verklaring voor het feit dat de emissiekleur van Eu^{3+}-fosforen afhankelijk van het moederrooster, oranje of rood is. Op het eerste gezicht is dit ook onbegrijpelijk, omdat deze emissie veroorzaakt wordt door elektronenovergangen tussen diep in het atoom gelegen banen, waarop het moederrooster weinig of geen invloed heeft. Aangezien verbindingen die Eu^{3+}-ionen bevatten, gebruikt worden als rode fosfor in kleurentelevisieschermen, is inzicht in dit vraagstuk van groot praktisch belang.

Wat de kennis omtrent het rendement van fosforen aangaat, moet een onderscheid gemaakt worden tussen luminescentie waarbij de absorptie en de emissie in hetzelfde ion of dezelfde ionengroep plaatsvindt, en luminescentie waarbij energie wordt geabsorbeerd door een ander centrum dan dat waardoor de energie wordt geëmitteerd. Er kan in het eerste geval een antwoord gegeven worden op de vraag welke ionen of ionengroepen in principe emissie zullen geven en in welke moederroosters zij het hoogste rendement opleveren. Men baseert zich hierbij nog op empirische regels, die overigens plausibel kunnen worden gemaakt met een verrassend eenvoudig model. De overdracht van energie in het tweede geval kan theoretisch goed worden verklaard, en dit inzicht kan met succes worden gebruikt om rendementen van fosforen te voorspellen.

In dit uit drie delen bestaande artikel zijn vele nieuwe gegevens en nieuwe inzichten, die voornamelijk in de laatste vijf jaar zijn verworven, bijeengebracht. In tegenstelling met de tot nu toe gevolgde regel verschijnen deze delen niet in verschillende nummers van ons tijdschrift, maar zij vormen met elkaar de inhoud van het nummer dat voor u ligt. De redactie wil hiermee het belang accentueren van samenvattende, didactisch getinte artikelen over recente vorderingen op natuurlijkwetenschappelijk en technisch gebied.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Karakteristieke luminescentie

G. Blasse en A. Bril

I. De absorptie- en emissiespectra van enige belangrijke activators

Inleiding

Fosforen zijn materialen die onder invloed van ultraviolette straling, röntgenstraling, een bombardement met elektronen, wrijving enz., straling kunnen emitteren. Deze emissie van straling staat bekend onder de naam luminescentie [1]. In een „TL" lamp b.v. wordt de energie van de kwiklijn bij 253,7 nm omgezet in straling die het gehele zichtbare gebied bestrijkt. In een televisiebuis wordt de energie van snelle elektronen omgezet in zichtbare straling.

In de loop der jaren is zeer veel onderzoek verricht aan de emissiekleur en het omzettingsrendement van fosforen. Het is duidelijk dat deze twee factoren in belangrijke mate de toepasbaarheid van fosforen bepalen. De laatste jaren is een aanzienlijke vooruitgang op dit terrein geboekt. Wij geven in dit artikel een samenvattend overzicht van het fundamentele onderzoek dat verricht is aan fosforen met *karakteristieke emissie*. Dat zijn fosforen met luminescerende centra waarvan de emissie wordt veroorzaakt door een elektronenovergang die in principe ook mogelijk is indien het centrum zich in de vrije ruimte bevindt, in plaats van in een kristalrooster. Het kristalrooster is desondanks van grote invloed, zoals we zullen zien.

De fysische processen die bij het verschijnsel karakteristieke luminescentie optreden, zijn schematisch weergegeven in *fig. 1*. Getekend is een gedeelte van een kristal M waarin twee soorten vreemde ionen of ionengroepen (centra) zijn ingebouwd. Van ieder der centra is één exemplaar getekend, resp. aangeduid met A en S. We nemen aan dat een kristal zonder deze ingebouwde centra maar voor het overige met dezelfde samenstelling, het zg. moederrooster, geen straling absorbeert. Het in de rechterhelft getekende centrum nu kan men in een aangeslagen toestand brengen door middel van straling die door dat centrum wordt geabsorbeerd. Terugkeer naar de grondtoestand geschiedt door afgifte van excitatie-energie als straling of als warmte (stralingsloos). In het eerste geval spreken we van luminescentie. Een dergelijk centrum noemen we een activator.

Het is ook mogelijk de activator A te exciteren via indirecte weg. Als we b.v. willen aanslaan met de 253,7-nm-straling van een kwiklamp en als A deze straling niet absorbeert, dan kan de excitatie gebeuren door middel van het centrum S dat deze straling wél absorbeert. Soms speelt het moederrooster zelf de rol van S. Het aangeslagen centrum S kan op drie manieren naar de grondtoestand terugkeren: door straling, door afgifte van de excitatie-energie als warmte, en door overdracht van de excitatie-energie aan A. In het laatste geval wordt de excitatie-energie door S geabsorbeerd en door A geëmitteerd. S wordt dan ook wel een sensibilisator voor de luminescentie van A genoemd, hoewel het zelf ook als activator kan fungeren.

In het eerste deel van dit artikel zullen we de mogelijke excitatie- en emissieovergangen nagaan en de

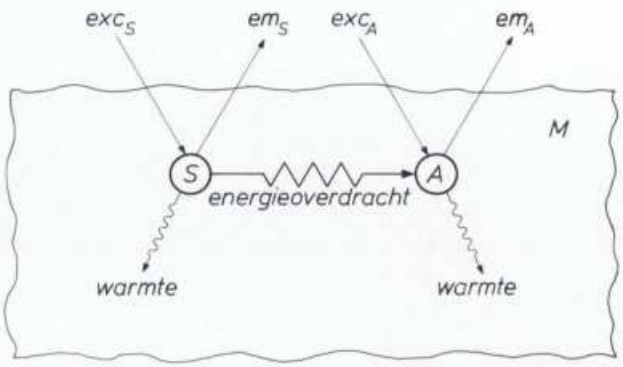

Fig. 1. Schematische voorstelling van het verschijnsel luminescentie. In een moederrooster M zijn ingebouwd een activator A en een sensibilisator S. Het moederrooster absorbeert geen opvallende straling. De activator A kan straling absorberen (exc_A). Deze excitatie wordt gevolgd door emissie (em_A) en/of door warmteafgifte. De activator kan ook via de sensibilisator S worden geëxciteerd. S absorbeert dan de straling (exc_S) en draagt vervolgens de excitatie-energie over aan A. Emissie en/of warmteafgifte vanuit S zijn ook mogelijk.

Dr. G. Blasse, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven, thans hoogleraar in de Chemie van de Vaste Stof aan de Rijksuniversiteit te Utrecht; dr. A. Bril, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven. Aan prof. Blasse is op 26 augustus 1970 voor zijn werk aan ferrieten en aan luminescentie de Gouden Speurwerkmedaille van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging uitgereikt.

[1] De termen fluorescentie en fosforescentie zijn reeds veel langer in gebruik dan luminescentie, zij het in verschillende takken van wetenschap met andere betekenissen. We hebben daarom vermeden deze termen hier te gebruiken. Om een indruk te krijgen van de terminologie die op dit gebied bestaat, zij verwezen naar G. F. J. Garlick, Handbuch der Physik, red. S. Flügge, deel XXVI, Springer, Berlijn 1958, blz. 1.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

invloed die het kristalrooster op deze overgangen kan uitoefenen. In het tweede deel zullen we het omzettingsrendement van de activator behandelen voor directe excitatie van deze activator. In het derde deel zullen we die gevallen van luminescentie bespreken waar de excitatie-energie niet door de activator zelf wordt geabsorbeerd.

In wat volgt zal de rol van activator vaak gespeeld worden door een van de ionen van de zeldzame aardmetalen (Z.A.-ionen) of van de hieraan verwante elementen yttrium (Y) en scandium (Sc). Het onderzoek van juist deze fosforen heeft het inzicht aanzienlijk vooruitgeholpen, doordat hun eigenschappen aan eenvoudige modelverbindingen kunnen worden bestudeerd. Dit is mogelijk door de grote overeenkomst tussen de chemische eigenschappen van deze ionen. Als moederrooster gebruikt men b.v. een verbinding van de ionen La^{3+}, Y^{3+} of Lu^{3+}. De laatstgenoemde ionen absorberen geen UV-straling. Een klein gedeelte van deze ionen wordt nu vervangen door Z.A.-ionen, b.v. Eu^{3+} of Tb^{3+}. Deze Z.A.-ionen bezetten in het moederrooster op een vrijwel statistische wijze de kristallografische plaatsen van La^{3+}, Y^{3+} of Lu^{3+}. Dit is eveneens toe te schrijven aan het geringe verschil in chemische eigenschappen. Op deze manier is het mogelijk fosforen te maken waarvan de chemische constitutie goed bekend is. Dit is een belangrijk voordeel, zoals uit de volgende hoofdstukken duidelijk zal worden.

Het energieschema van de ionen van de zeldzame aardmetalen

De karakteristieke eigenschappen van de Z.A.-ionen zijn toe te schrijven aan de aanwezigheid van een diep in het ion gelegen, niet geheel gevulde 4f-schil (zie Aanhangsel I, blz. 324). De elektonen van deze schil worden door meer naar buiten gelegen elektronenschillen van de omgeving afgeschermd, en geven dientengevolge aanleiding tot een aantal scherpe energieniveaus. Doordat de aanwezigheid van het kristalrooster de ligging van deze niveaus nauwelijks beïnvloedt, is er een grote overeenkomst tussen het energieschema van het vrije ion en dat van het ingebouwde ion.

De 4f-schil kan 14 elektronen bevatten. *Tabel I* toont de meest voorkomende waardigheden van de Z.A.-ionen en het aantal 4f-elektronen in de grondtoestand van het desbetreffende ion. De energieschema's zijn voor Ce^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} en Tb^{3+} weergegeven in *fig. 2*. Deze energieschema's zijn hier als voorbeeld gekozen omdat ze het eenvoudigst zijn en tevens alle voorkomende typen vertegenwoordigen. Het aantal niveaus is bij de meeste Z.A.-ionen vrij groot, behalve bij Ce^{3+} en Eu^{2+} (en Yb^{3+}). Het Ce^{3+}-ion heeft slechts één 4f-elektron; dit geeft aanleiding tot twee niveaus: in de éne toestand zijn baan- en spinmoment van het elektron parallel gericht ($^2F_{7/2}$), in de andere antiparallel ($^2F_{5/2}$). Als het aantal elektronen toeneemt, stijgt het aantal mogelijke toestanden in het algemeen snel.

Fig. 2 laat zien dat naast de scherpe 4f-niveaus ook nog andere niveaus aanwezig zijn. Deze zijn schematisch weergegeven als brede gearceerde banden. De energetische ligging van deze banden hangt sterk van de aard van het rooster af. De genoemde banden vallen in twee groepen uiteen:

Bij de eerste is een van de 4f-elektronen naar het hoger gelegen 5d-niveau gepromoveerd: $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Deze 5d-baan ligt aan het oppervlak van het ion, en kan daardoor sterk beïnvloed worden door het rooster. In het Eu^{2+}-ion ligt het $4f^65d$-niveau zo laag dat de aanwezige $4f^7$-niveaus (behalve het grondniveau) geheel overlapt worden (fig. 2).

Bij de tweede groep is een van de elektronen van de omringende anionen van het rooster overgesprongen naar de 4f-baan van het centrale Z.A.-ion. Daar deze toestand ontstaat door ladingsoverdracht, spreekt men van een ladingsoverdrachttoestand (charge transfer state). Het is duidelijk dat de ligging van deze energieband afhankelijk is van de aard van de omringende ionen.

Tabel I. De ionen van de zeldzame aardmetalen en het aantal 4f-elektronen in de grondtoestand.

ion		aantal 4f-elektronen
La^{3+}		0
Ce^{3+}		1
	Ce^{4+}	0
Pr^{3+}		2
Nd^{3+}		3
Pm^{3+}		4
Sm^{2+}		6
Sm^{3+}		5
Eu^{2+}		7
Eu^{3+}		6
Gd^{3+}		7
Tb^{3+}		8
	Tb^{4+}	7
Dy^{3+}		9
Ho^{3+}		10
Er^{3+}		11
Tm^{3+}		12
Yb^{2+}		14
Yb^{3+}		13
Lu^{3+}		14

Wat bepaalt nu of de energetisch laagst gelegen band correspondeert met een $4f^{n-1}5d$-toestand of met een ladingsoverdrachttoestand? Hiertoe dient men te bedenken dat een toestand met een volledig of een half gevulde elektronenschil extra stabiel is. Vergelijken we b.v. de driewaardige ionen onderling, dan zien we het volgende. De aangeslagen toestanden van Gd^{3+} ($4f^7$, dus half gevuld) liggen bij hoge energie (fig. 2). Bij

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

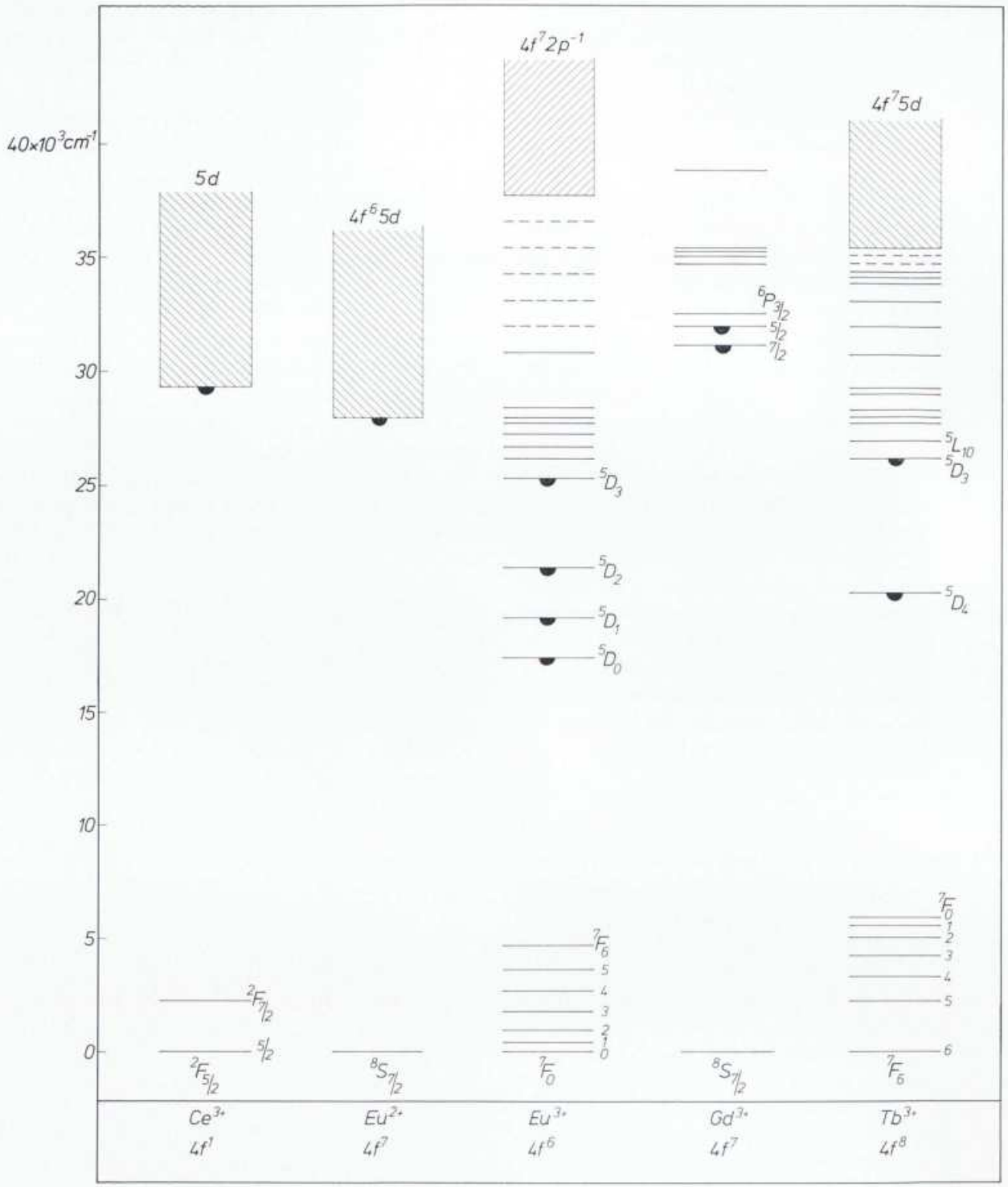

Fig. 2. Niveauschema van enkele ionen van zeldzame aardmetalen in oxidische moederroosters (de energie is langs de ordinaat uitgezet in cm^{-1}). Horizontale streepjes geven de scherpe 4f-niveaus weer. Voorzover de ligging van deze niveaus niet goed bekend is, zijn ze gestippeld getekend. De gearceerde brede gebieden corresponderen met ladingsoverdrachttoestanden (Eu^{3+}) of $4f^{n-1}5d$-toestanden (Ce^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}). Voor Gd^{3+} hebben deze toestanden een zo hoge energie dat ze niet in de figuur getekend kunnen worden. Niveaus waaraan een half gevuld cirkeltje hangt, zijn niveaus van waaruit luminescentie is waargenomen.

Tb^{3+} ($4f^8$, half gevuld plus één) staat de 4f-schil graag een elektron af en ligt de overgang $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ bij relatief lage energie, terwijl bij Eu^{3+} ($4f^6$, half gevuld min één) de 4f-schil graag een elektron opneemt en de ladingsoverdrachttoestand dus een lage energie heeft.

Wij hebben nu gezien welke toestanden bij de Z.A.-ionen een rol spelen en hoe de energieschema's van

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

deze ionen er in principe uitzien. In de volgende hoofdstukken zullen wij ons bezighouden met de optische overgangen tussen de in het energieschema van Z.A.-ionen aanwezige niveaus.

Daarbij komen zowel situaties aan de orde waarbij de elektrische dipoolovergang tussen twee niveaus is toegestaan, als andere waarbij zo'n overgang streng verboden is. Het blijkt dat in het laatste geval toch vaak, zij het veel zwakker, elektrische dipoolstraling wordt waargenomen — naast magnetische dipoolstraling. Er wordt tevens besproken onder welke voorwaarden een overgangsverbod zijn geldigheid ten dele kan verliezen. Veel aandacht zal worden gegeven aan de rode emissie van het Eu^{3+}-ion, niet alleen omdat het hier een vrij eenvoudig en instructief geval betreft, maar ook vanwege het grote praktische belang dat de Eu^{3+}-fosforen vertegenwoordigen door hun toepassing als rode fosfor op schermen van kleurentelevisie [2].

Optische overgangen waarbij een 5d- of een ladingsoverdrachtniveau betrokken is

Laten wij ons eerst bezighouden met 4f-5d-overgangen. Deze zijn toegestaan voor absorptie en emissie van elektrische dipoolstraling (zie Aanhangsel II, blz. 324) en corresponderen daarom met een intensieve optische absorptie. Uit fig. 2 is af te leiden dat deze absorptie voor de daar genoemde ionen (Ce^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}) in het UV-gedeelte van het spectrum ligt. In *fig. 3* en *4* ziet men reflexie- en excitatiespectra van de granaten $Y_3Al_5O_{12}$, $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ en $(Y,Tb)_3Ga_5O_{12}$ (resp. moederrooster zonder activator en met Ce^{3+} en met Tb^{3+} als activator). Zowel de reflexiespectra als de excitatiespectra geven een beeld van de absorptie, en we zien inderdaad bij de geactiveerde kristallen een sterke absorptie in het UV. Het valt hierbij op, vooral bij de excitatiespectra, dat deze absorptie plaatsvindt in een aantal goed gescheiden banden.

Dit is als volgt te verklaren. De aangeslagen 5d-toestand wordt sterk beïnvloed door het elektrische veld van de omringende ionen, het zogenaamde kristalveld [3]. Door dit kristalveld wordt het 5d-niveau gesplitst in een aantal niveaus die ruwweg 15 000 tot 20 000 cm^{-1} uiteenliggen. Het aantal van deze niveaus wordt bepaald door de kristallografische symmetrie ter plaatse van het Z.A.-ion.

Aangezien de kristalveldsplitsing van rooster tot rooster sterk varieert, verschilt ook de positie van de absorptiebanden behorende bij een bepaalde 4f-5d-overgang van rooster tot rooster (fig. 4). In *tabel II* wordt dit geïllustreerd voor het Ce^{3+}-ion.

[2] Zie b.v. A. Bril en W. L. Wanmaker, Philips techn. T. **27**, 35, 1965/66.

[3] Een behandeling van het kristalveld en zijn invloed op de energieniveaus vindt men in P. F. Bongers, Philips techn. T. **28**, 16, 1967.

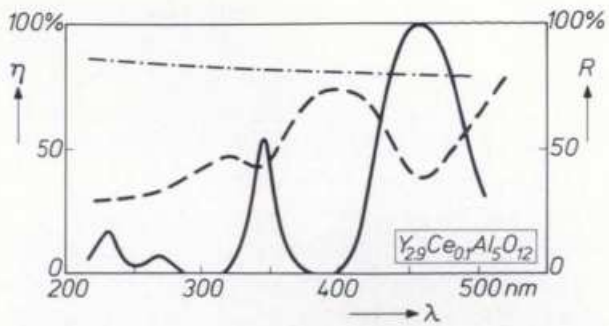

Fig. 3. De puntstreeplijn geeft het reflexiespectrum (de reflexie R als functie van de golflengte λ) van het moederrooster $Y_3Al_5O_{12}$. In een reflexiespectrum beantwoorden spectrale gebieden met weinig reflexie aan gebieden met een grote absorptie. Het moederrooster vertoont, zoals we zien, in het beschouwde spectrale gebied weinig absorptie. De streeplijn geeft het reflexiespectrum van de met Ce^{3+} geactiveerde fosfor $Y_{2.9}Ce_{0.1}Al_5O_{12}$, dat twee absorptiebanden laat zien. De getrokken lijn geeft het excitatiespectrum van de Ce^{3+}-luminescentie van $Y_{2.9}Ce_{0.1}Al_5O_{12}$. In het laatste geval is uitgezet de relatieve quantumopbrengst η van de luminescentie als functie van de golflengte van de exciterende straling. (η is het quotiënt van het aantal geëmitteerde quanta en het aantal opvallende quanta voor elke golflengte, waarbij het maximum op 100% is gesteld.) Iedere excitatieband correspondeert met een absorptieband. Het excitatiespectrum geeft een duidelijker beeld van de absorptiebanden dan het reflexiespectrum. De Ce^{3+}-absorptiebanden corresponderen met de diverse 4f-5d-overgangen. Hun onderlinge afstand in het spectrum is gelijk aan de kristalveldsplitsing van het 5d-niveau [3].

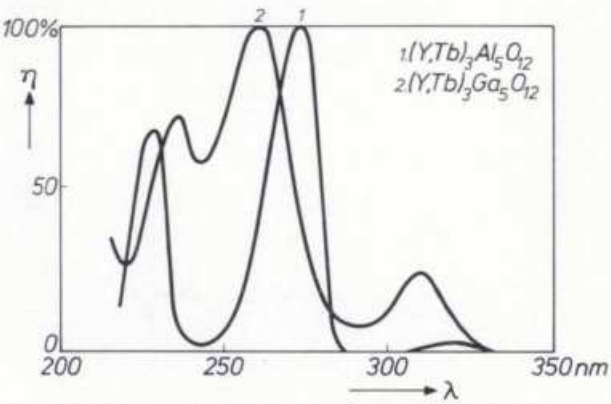

Fig. 4. Excitatiespectrum van de Tb^{3+}-emissie van $Y_{2.9}Tb_{0.1}Al_5O_{12}$ en van $Y_{2.9}Tb_{0.1}Ga_5O_{12}$. De excitatiebanden corresponderen met absorptie ten gevolge van een 4f-5d-overgang. Duidelijk is te zien dat de vervanging van Al door Ga een groot verschil in kristalveldsplitsing veroorzaakt.

We zullen nu bekijken wat er gebeurt als de drie hierboven genoemde activators waarin 4f-5d-overgangen voorkomen — Tb^{3+}, Ce^{3+} en Eu^{2+} —, in de corresponderende absorptiebanden in het UV worden aangeslagen.

Tb^{3+}. Aanslag in de 4f-5d-absorptiebanden wordt gevolgd door een groene emissie. Door UV-straling te absorberen, komt het ion in een $4f^7$5d-toestand; onder

Tabel II. Ligging van enige absorptie- en excitatiebanden van Ce^{3+} in diverse moederroosters (in 10^3 cm^{-1}).

$(Y,Ce)BO_3$	27,4	29	40,8	43,5
$(La,Ce)BO_3$	30,8	36,9	41,5	
$(Y,Ce)PO_4$	32,8	34,2	39,6	
$(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$	22,0	29,4	37	44
$(Y,Ce)OCl$	31,6	35,8		

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

afgifte van kleine energiepakketjes aan het rooster (fononen) vervalt het ion vanaf de $4f^7 5d$-toestand trapsgewijze naar de $^5D_3$- en/of de $^5D_4$-toestand (zie fig. 2). Doordat er tussen deze toestanden en de ^7F-niveaus een te grote afstand bestaat, houdt dit proces hier op en vervalt het ion vervolgens onder emissie van straling naar de grondtoestand (luminescentie). Hoewel de positie van de 4f-5d-absorptie- en excitatiebanden sterk afhankelijk is van de aard van het rooster, is de (groene) emissie dit niet. Deze is immers het gevolg van een overgang tussen 4f-niveaus onderling (een voor elektrische dipoolstraling in principe streng verboden overgang, maar daarover aanstonds meer).

Ce^{3+}. Bij dit ion is de situatie geheel anders. Aanslag in de 4f-5d-absorptiebanden wordt gevolgd door emissie vanuit de 5d-toestanden zelf. In tegenstelling tot het geval van Tb^{3+} hangt hier de emissie sterk af van het rooster. *Fig. 5* toont diverse emissiespectra van Ce^{3+}-fosforen. Een zeer kortgolvige emissie vindt men bij $(Y,Ce)PO_4$, terwijl de emissie van $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ juist zeer langgolvig is. Deze laatste fosfor vertoont niet alleen emissie vanaf de laagst gelegen 5d-toestand, maar ook vanaf de daarboven gelegen toestand. Het valt verder op dat de emissiebanden min of meer zijn gesplitst. Deze splitsing is een gevolg van het feit dat de emissieovergang plaatsvindt zowel naar het $^2F_{7/2}$- als naar het $^2F_{5/2}$-niveau.

De gemiddelde levensduur van de aangeslagen 5d-toestand van het Ce^{3+}-ion is zeer kort, nl. 10^{-7} à 10^{-8} s. Na de aanslag (UV-straling of ook wel snelle elektronen) keert het Ce^{3+}-ion zeer snel in de grondtoestand terug. De intensiteit van de emissie wordt dan ook zeer snel minder als de excitatie ophoudt. Dank zij deze eigenschap zijn Ce^{3+}-fosforen zeer geschikt voor toepassing in buizen voor lichtstipaftasters en in de zg. indexweergeefbuis voor kleurentelevisie [4].

Eu^{2+}. De aangeslagen 4f-5d-band overlapt in dit geval bijna alle $4f^7$-niveaus en daardoor is er een grote overeenkomst met het Ce^{3+}-ion. Er zijn echter twee in het oog lopende verschillen: Ten eerste is de emissieband niet gesplitst (zie *fig. 6*). Dit is een gevolg van het feit dat er zich onder de $4f^6 5d$-band slechts één 4f-niveau bevindt (nl. $^8S_{7/2}$). Ten tweede heeft de $4f^6 5d$-toestand een lagere energie dan de 5d-toestand van het Ce^{3+}-ion. Dientengevolge liggen de emissiebanden van het Eu^{2+}-ion in diverse moederroosters dichter bij het zichtbare deel van het spectrum. De bij karakteristieke luminescentie ongebruikelijke situatie doet zich nu voor dat we met één en dezelfde activator in verschillende moederroosters fosforen kunnen maken waarvan de verschillende emissies bijna het gehele zichtbare spectrum bestrijken. Dit is in de eerste plaats te danken aan het verschil in kristalveldsplitsing van het 5d-niveau.

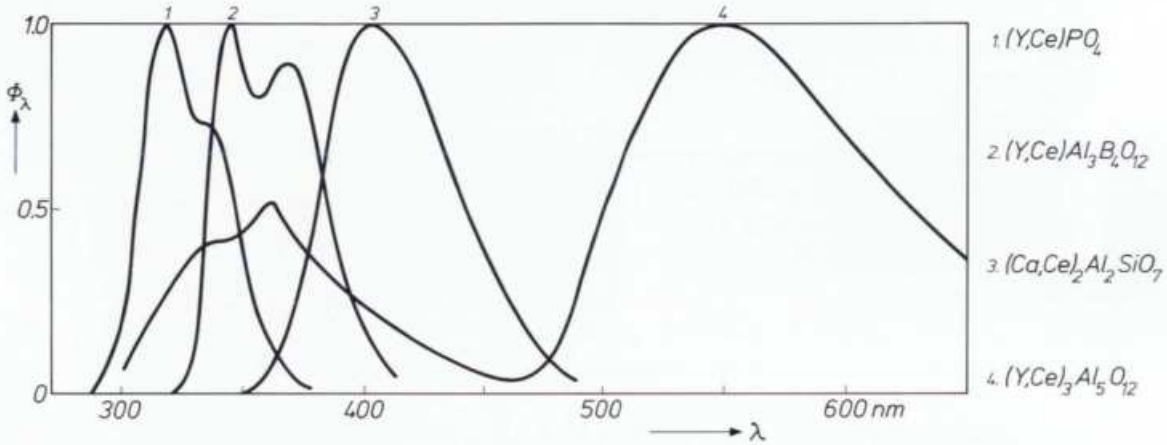

Fig. 5. Emissiespectrum van enige Ce^{3+}-fosforen bij excitatie met 254-nm-straling. De grootheid Φ_λ geeft het relatieve spectrale stralingsvermogen. De maxima zijn gelijk aan 1 gesteld. (Merk op dat in de stof $(Ca,Ce)_2Al_2SiO_7$ driewaardige Ce-ionen zich op de plaats van tweewaardige Ca-ionen bevinden.)

Thans willen we de optische absorptie door een overgang naar een ladingsoverdrachttoestand beschouwen. Het Eu^{3+}-ion vertoont een dergelijke absorptie. In *fig. 7* zijn als voorbeeld enige reflexiespectra weergegeven. Ook deze overgangen corresponderen met toegestane optische overgangen. In tegenstelling tot de 4f-5d-overgangen vinden we hier geen duidelijke splitsingen in de absorptiespectra (vgl. fig. 3 en 4). Het verband tussen het energieniveau van de ladingsoverdrachtabsorptieband en de aard van het moederrooster kan ook hier verklaard worden, en wel als volgt. In het kristalrooster zal het Eu^{3+}-ion omringd zijn door negatieve anionen, b.v. O^{2-}-ionen. Een vrij O^{2-}-ion is instabiel en gaat onder energieafgifte over in O^- en een elektron, maar in een kristalrooster wordt een O^{2-}-ion gestabiliseerd door de omringende positieve ionen. Hoe kleiner de straal en hoe groter de lading van deze ionen, des te sterker zal deze stabilisatie zijn en des te meer energie kost het om een elektron van het O^{2-}-ion

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

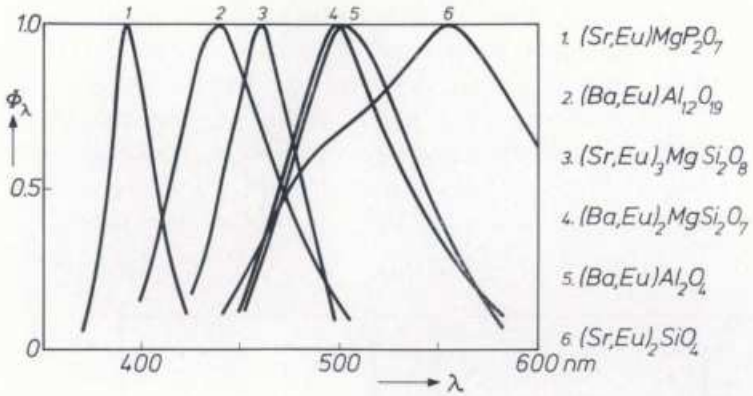

Fig. 6. Emissiespectrum van enige Eu^{3+}-fosforen bij excitatie met 254-nm-straling.

los te maken. Daarom mogen we verwachten dat de ladingsoverdrachtabsorptieband van een door anionen omringd Eu^{3+}-ion bij kortere golflengte (i.e. hogere energie) ligt als de kationen van het rooster kleiner zijn en hoger geladen. Het eerste wordt geïllustreerd in *tabel III*. In het emissieproces van het Eu^{3+}-ion speelt het ladingsoverdrachtniveau geen rol, daar het ion van het ladingsoverdrachtniveau via een aantal 4f-niveaus naar de ^5D-niveaus vervalt, vanwaar de grondtoestand wordt bereikt onder uitzending van straling (fig. 2). Hierover meer in het volgende hoofdstuk.

Tabel III. Ligging van het ladingsoverdrachtniveau van Eu^{3+} en de samenhang met de aard van het moederrooster, in het bijzonder met de grootte van de kationen. De fosforen zijn in twee groepen verdeeld, elk met een eigen kristalstructuur.

fosfor	ladingsoverdracht-niveau (10^3 cm^{-1})	ionenstralen (Å)
(La,Eu)OBr	30,7	Br^- 1,95; La^{3+} 1,14
(La,Eu)OCl	33,3	Cl^- 1,81; La^{3+} 1,14
(Gd,Eu)OCl	35,0	Gd^{3+} 0,97
(Y,Eu)OCl	35,4	Y^{3+} 0,92
Na(La,Eu)O_2	36,0	Na^+ 0,94; La^{3+} 1,14
Na(Gd,Eu)O_2	41,1	Na^+ 0,94; Gd^{3+} 0,97
Li(Y,Eu)O_2	42,0	Li^+ 0,68; Y^{3+} 0,92
Li(Lu,Eu)O_2	43,0	Li^+ 0,68; Lu^{3+} 0,85

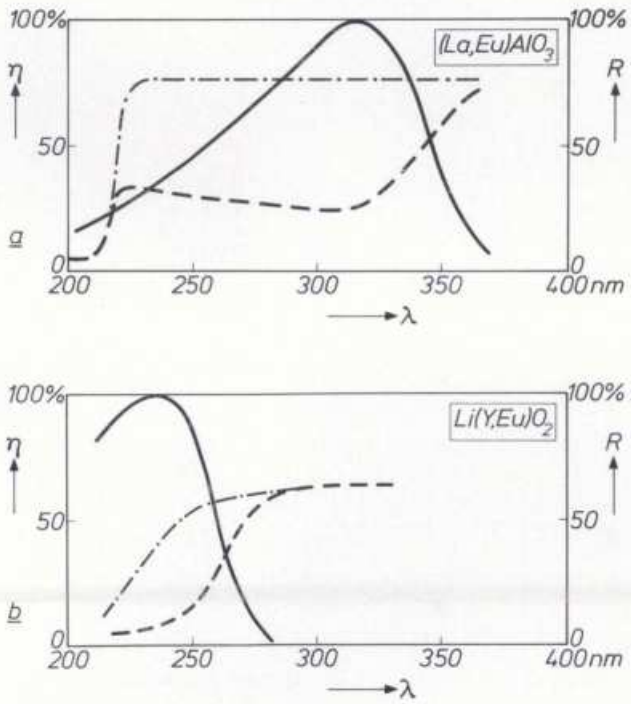

Fig. 7. *a*) Reflexiespectrum van het moederrooster $LaAlO_3$ (puntstreeplijn) en van (La,Eu)AlO_3 (streeplijn). De getrokken lijn geeft het excitatiespectrum van de Eu^{3+}-luminescentie van (La,Eu)AlO_3. De absorptie- en excitatieband bij ca. 310 nm correspondeert met de ladingsoverdrachtabsorptie. R is de reflexie in procenten, η de relatieve quantumopbrengst.
b) Als (*a*), maar nu voor Li(Y,Eu)O_2. De ladingsoverdrachtabsorptie ligt nu bij veel hogere energie (kortere golflengte).

Optische overgangen tussen 4f-niveaus onderling

Elektrische dipoolovergangen tussen 4f-niveaus van Z.A.-ionen zijn in principe streng verboden. Dit komt doordat de *pariteit* van de golffunctie van de elektronen hierbij niet verandert (regel van Laporte, zie Aanhangsel II).

We beschouwen thans in het bijzonder de overgangen tussen de ^5D- en ^7F-niveaus van het Eu^{3+}-ion. De elektrische dipoolovergang hiertussen is niet alleen verboden vanwege de genoemde regel van Laporte, maar ook omdat het quantumgetal S van het totale spin-impulsmoment verandert (van 2 naar 3). Als gevolg hiervan is de overgang verboden voor emissie van zowel elektrische dipoolstraling als magnetische dipoolstraling.

Hoe is het mogelijk dat de desbetreffende overgangen desondanks waargenomen kunnen worden? Wij kunnen niet meer dan een zeer summiere samenvatting van de theorie hieromtrent geven [5].

Het *spinverbod* is niet streng geldig omdat de beschrijving van de ^7F-niveaus als toestanden met zes parallelle spins niet geheel juist is. Door koppeling van spin- en baanmoment moet wat wij ^7F-toestanden noemen, beschouwd worden als te zijn samengesteld

[4] Verschijnt binnenkort in dit tijdschrift.
[5] Zie b.v. B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths, Interscience, New York 1965.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info
11/14/2023

uit een zuivere ^7F-toestand waarbij de zuivere ^5D-toestand in geringe mate is „bijgemengd". Het spinverbod geldt hierdoor niet streng meer. Dit is ook het geval voor het vrije ion.

Het *pariteitsverbod* kan alleen doorbroken worden door de invloed van het kristalrooster. Zoals het spinverbod wordt opgeheven doordat de ^7F-toestand door een centrum van symmetrie bevindt. Volgens verwachting bestaat dit spectrum uit emissielijnen die corresponderen met de overgang $^5D_0$-$^7F_1$. Deze emissie heeft een oranje kleur. Omdat de 4f-niveaus scherp zijn, moeten we scherpe emissielijnen verwachten, welke inderdaad worden waargenomen. Uit de figuur blijkt voorts dat voor Eu^{3+} in Ba_2GdNbO_6 slechts één

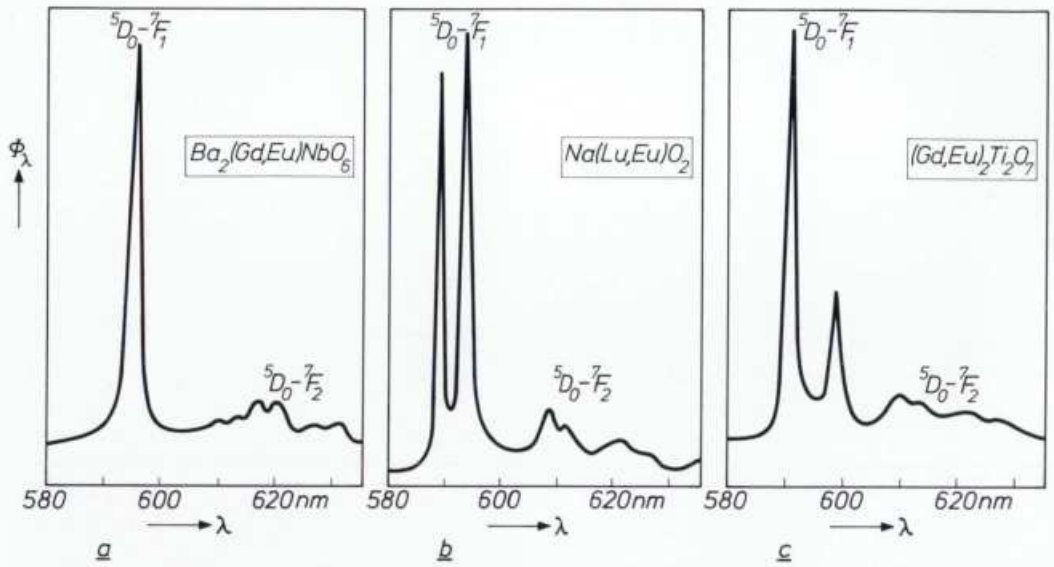

Fig. 8. Emissiespectrum (op lineaire schaal) van het Eu^{3+}-ion indien het een plaats bezet die samenvalt met een centrum van symmetrie in het rooster. Excitatie met 254-nm-straling, *a*) in Ba_2GdNbO_6, *b*) in $NaLuO_2$, *c*) in $Gd_2Ti_2O_7$. De emissiekleur is oranje.

spin-baankoppeling enigszins gemengd is met de ^5D-toestand, zo kan het pariteitsverbod worden opgeheven door de $4f^6$-configuratie te mengen met een toestand met andere pariteit. De hiervoor aansprakelijke interactie wordt gevormd door die termen van het kristalveld [5] die van teken omslaan bij spiegeling ten opzichte van het „centrale" Z.A.-ion (zogenaamde oneven kristalveldtermen). Bevindt het Z.A.-ion zich op een plaats die een centrum van symmetrie voor het desbetreffende kristalrooster is, dan zijn de oneven kristalveldtermen afwezig en kan het pariteitsverbod niet doorbroken worden.

In dat geval zijn alleen magnetische dipoolovergangen mogelijk. De selectieregel hiervoor luidt: $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \rightarrow J = 0$ verboden). J is het totale baanimpulsmoment en wordt aangegeven als index, b.v. ^7F_J (hier kan J de waarden 0 t/m 6 hebben). Als het Eu^{3+}-ion zich dus ter plaatse van een centrum van symmetrie bevindt en in de $^5D_0$-toestand is gebracht (fig. 2), dan is de enig mogelijke overgang die met een emissie van straling gepaard gaat: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (magnetische dipoolemissie; beginniveau $J = 0$, eindniveau $J = 1$, $\Delta J = +1$). In *fig. 8* is het emissiespectrum weergegeven van een Eu^{3+}-ion dat zich in

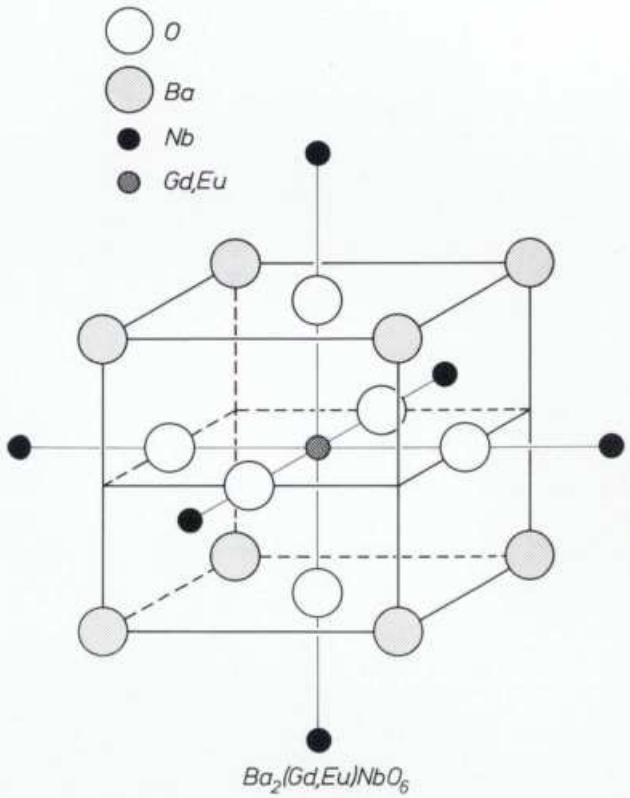

Fig. 9. Kristalstructuur van Ba_2GdNbO_6.

Digitized in Heiloo the Netherlands
Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

$^5D_0$-$^7F_1$-lijn wordt gevonden. Voor Eu^{3+} in $NaLuO_2$ en $Gd_2Ti_2O_7$ vinden we meerdere $^5D_0$-$^7F_1$-emissielijnen. Hoe wordt dit verschil veroorzaakt?

Wij hebben boven reeds vermeld dat energieniveaus van ionen gesplitst kunnen worden door het veld van de omringende ionen (kristalveldsplitsing). Voor het 5d-niveau is deze splitsing sterk (aan het oppervlak van het ion gelegen baan). Ook voor 4f-niveaus wordt zo'n kristalveldsplitsing gevonden. Daar de 4f-elektronen goed van de omgeving zijn afgeschermd, is de splitsing veel zwakker. Voor d-elektronen kan de splitsing enkele 10 000 cm^{-1} bedragen, voor de 4f-elektronen echter niet meer dan enkele 100 cm^{-1}. Nu is een niveau met $J = 0$ enkelvoudig (niet ontaard) en kan dus niet worden gesplitst. Een niveau met $J = 1$ is drievoudig ontaard en kan gesplitst worden. De wijze van splitsing hangt af van de symmetrie van het kristalveld. Een veld met kubische symmetrie staat drievoudige ontaarding toe (denk aan gelijkwaardige x-, y- en z-as) en geeft geen splitsing. Tetragonale en trigonale velden geven een splitsing in twee niveaus, velden met nog lagere symmetrie drie niveaus.

In Ba_2GdNbO_6 bezet het Eu^{3+}-ion de plaats van Gd^{3+}. Dit is een kristallografische plaats met kubische symmetrie (*fig. 9*). Het $^7F_1$-niveau wordt dus niet gesplitst. Het $^5D_0$-niveau kàn niet worden gesplitst (J=0). De emissieovergang $^5D_0$-$^7F_1$ bestaat dus uit één lijn. In $NaLuO_2$ (*fig. 10*) en $Gd_2Ti_2O_7$ is de symmetrie ter plaatse van het Eu^{3+} trigonaal. Het $^7F_1$-niveau wordt in twee subniveaus gesplitst. De emissieovergang $^5D_0$-$^7F_1$ bestaat derhalve uit twee lijnen.

Hoe is nu de situatie als het Eu^{3+}-ion een kristallografische plaats bezet die niet samenvalt met een centrum van symmetrie? Nu kunnen niet alleen magnetische dipoolovergangen optreden, maar ook elektrische dipoolovergangen. Men noemt de laatste geforceerde elektrische dipoolovergangen (we hebben het pariteitsverbod moeten forceren). Ook voor de geforceerde elektrische dipoolovergangen bestaan selectieregels, nl. $\Delta J \leqq 6$. Indien echter voor begin- of eindniveau $J = 0$ is, dan geldt $\Delta J = 2, 4$ of 6.

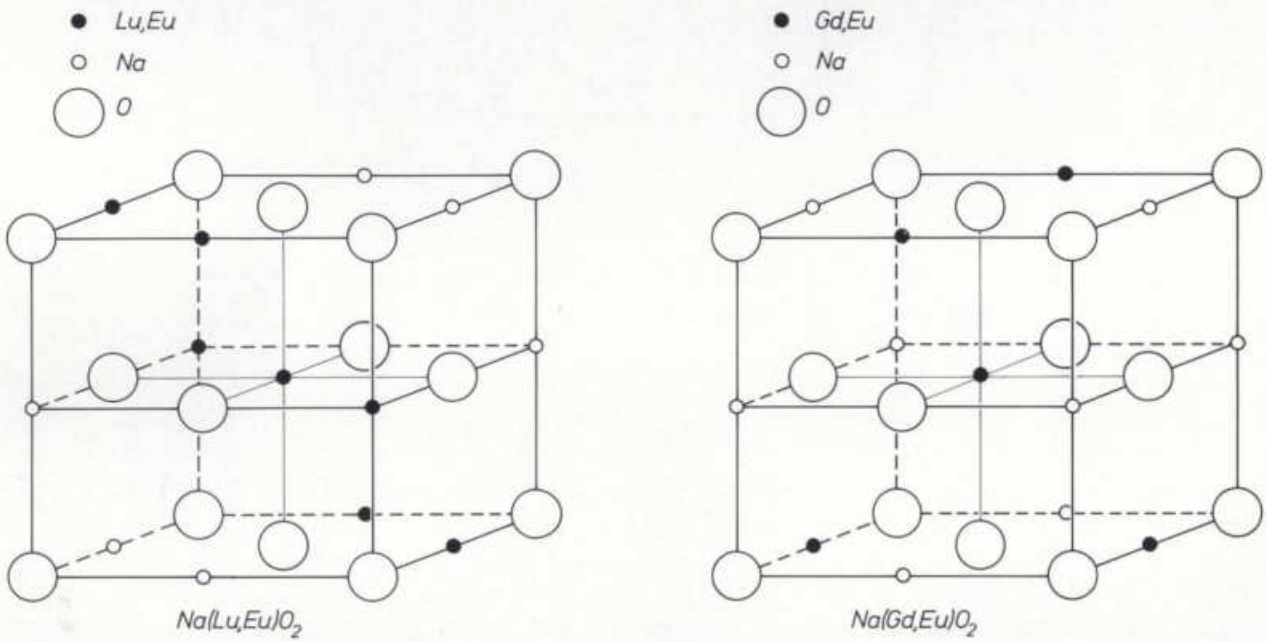

Fig. 10. Kristalstructuur van $NaLuO_2$ en $NaGdO_2$ (schematisch). Om het verband tussen beide structuren duidelijk te maken, zijn niet de eenheidscellen getekend, maar de eenheidskubus van de steenzoutstructuur. Deformaties van de ideale structuur zijn niet getekend.

In het door ons gekozen voorbeeld (emissie vanaf het $^5D_0$-niveau van het Eu^{3+}-ion) geldt voor het beginniveau $J = 0$. De volgende elektrische dipoolovergangen worden dus verwacht: $^5D_0$-$^7F_2$, $^7F_4$, $^7F_6$ met daarnaast $^5D_0$-$^7F_1$ (magnetische dipoolovergang). De overgangen $^5D_0$-$^7F_0$, $^7F_3$, $^7F_5$ zullen slechts een geringe intensiteit mogen hebben. Dit wordt ook waargenomen [6].

In *fig. 11* zijn enige voorbeelden van emissiespectra weergegeven van het Eu^{3+}-ion in moederroosters waarin het een plaats bezet die geen centrum van symmetrie is. De emissiekleur van deze fosforen is rood. Interes-

[6] G. Blasse, A. Bril en W. C. Nieuwpoort, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1587, 1966.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info
11/14/2023

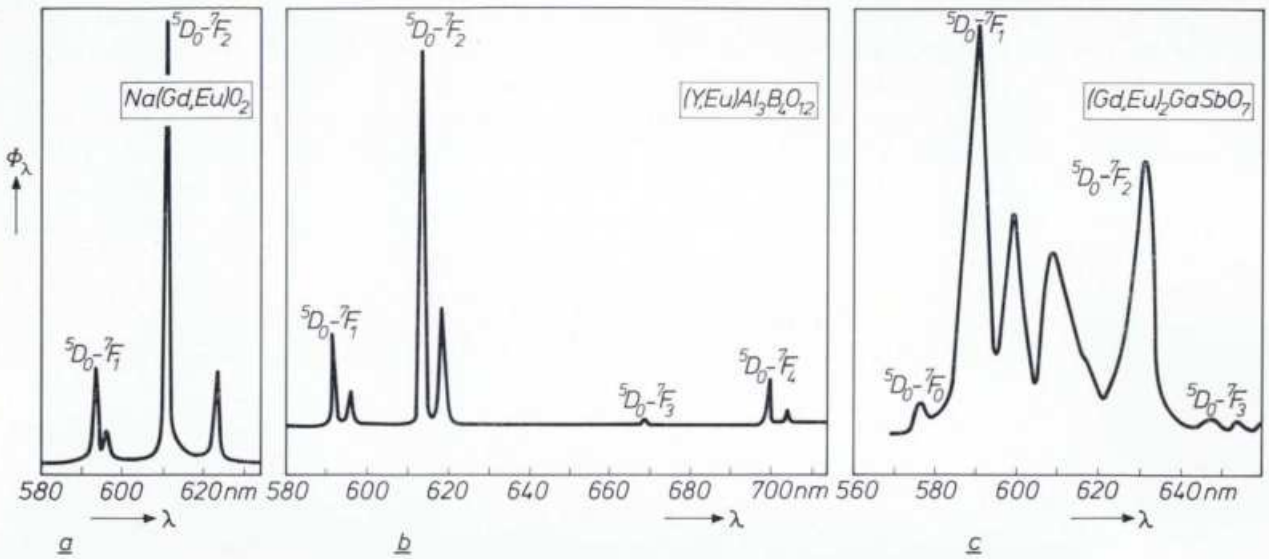

Fig. 11. Emissiespectrum (op lineaire schaal) van het Eu^{3+}-ion in moederroosters waarin het zich niet ter plaatse van een centrum van symmetrie bevindt. Excitatie met 254-nm-straling. *a*) In $NaGdO_2$ (vgl. fig. 8*b*). *b*) In $YAl_3B_4O_{12}$. *c*) In Gd_2GaSbO_7 (vgl. fig. 8*c*). De emissiekleur is rood.

sant is de vergelijking van de emissiespectra van Eu^{3+} in $NaLuO_2$ (fig. 8*b*) en in $NaGdO_2$ (fig. 11*a*). Beide moederroosters kristalliseren in de steenzoutstructuur (fig. 10; standaardvoorbeelden NaCl, MgO). Alle kationen bevinden zich hier in het centrum van een octaëder met op de hoekpunten zes O^{2-}-ionen (dus in een centrum van symmetrie). In $NaLuO_2$ ($NaGdO_2$) zijn de Mg^{2+}-ionen in MgO vervangen door Na^+- en Lu^{3+}- (Gd^{3+}) ionen. De één- en driewaardige ionen vertonen echter nog een ordening over de kationplaatsen (superstructuur). Deze is voor de combinaties $Na^+ + Lu^{3+}$ en $Na^+ + Gd^{3+}$ niet dezelfde (zie fig. 9). Het verschil in superstructuur heeft tot gevolg dat Eu^{3+} zich in $NaLuO_2$ in een centrum van symmetrie bevindt en in $NaGdO_2$ niet. Dit ogenschijnlijk kleine verschil in structuur heeft een grote invloed op de relatieve intensiteiten van de Eu^{3+}-emissielijnen. In $NaGdO_2$ overheersen de elektrische dipoollijnen en is de emissiekleur rood, in $NaLuO_2$ zijn ze afwezig en is de emissiekleur oranje.

Uit een vergelijking van de emissiespectra blijkt nog dat het Eu^{3+}-ion in $NaLuO_2$ toch enige emissie vertoont op de plaats van de $^5D_0$-$^7F_2$-lijnen. Deze emissie bestaat uit zwakke, vrij brede lijnen. Deze overgangen treden op doordat de ionen van het moederrooster niet stilstaan, zoals hier tot nu toe steeds is aangenomen. Ze voeren vibraties uit. Ten gevolge daarvan kan een afwijking van de zuivere inversiesymmetrie ontstaan, zodat de elektrische dipoolovergangen niet langer verboden zijn.

In $YAl_3B_4O_{12}$ bezet het Eu^{3+}-ion het centrum van een trigonaal prisma. Bij een dergelijke omringing is er absoluut geen centrum van symmetrie meer. Toch wijkt het emissiespectrum van Eu^{3+} in $YAl_3B_4O_{12}$ (fig. 10*b*) maar weinig af van dat van Eu^{3+} in $NaGdO_2$ (fig. 10*c*), waar in ruwe benadering nog wèl een centrum van symmetrie aanwezig is. Dit wijst erop dat kleine afwijkingen van inversiesymmetrie al grote invloed hebben op de intensiteit van de elektrische dipoolovergangen van Z.A.-ionen.

Hetzelfde blijkt uit het emissiespectrum van Eu^{3+} in Gd_2GaSbO_7 (fig. 10*c*). Dit moederrooster kan men afgeleid denken uit $Gd_2Ti_2O_7$ door twee Ti^{4+}-ionen te vervangen door een Ga^{3+}- en een Sb^{5+}-ion. Het Eu^{3+}-ion vertoont in $Gd_2Ti_2O_7$ een oranje emissie, maar in Gd_2GaSbO_7, waar de op één na naaste buren van het Eu^{3+}-ion verschillend zijn, een rode emissie.

Wij merken nog op dat de levensduur van het luminescerende $^5D_0$-niveau ongeveer 10^{-3} s bedraagt. Dit is ongeveer 10^5 maal zo lang als de levensduur van een niveau dat via een toegestane elektrische dipoolovergang luminesceert en ongeveer gelijk aan de waarde die men voor een magnetische dipoolovergang verwacht. Dit illustreert hoe sterk verboden de 4f-4f-overgangen wel zijn.

Tot hier toe hebben wij in het midden gelaten welke elektronentoestand bijgemengd wordt in de $4f^6$-configuratie om het pariteitsverbod te doorbreken. In de regel wordt aangenomen dat dit de 5d-toestand is. Wat het Eu^{3+}-ion betreft hebben wij hier een andere mening over [7]. In het geval van Eu^{3+} ligt de 5d-toestand bij hoge energie. Bijmenging van toestanden is des te belangrijker naarmate het energieverschil tussen de te mengen toestanden kleiner is. Daarom ligt het voor de hand om in het geval van het Eu^{3+}-ion aan te nemen dat het de ladingsoverdrachttoe-

Digitized in Heiloo the Netherlands
Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

stand is die bijgemengd wordt in de 4f-toestanden. Het effect zal des te groter zijn (méér elektrische dipoolstraling) naarmate de ladingsoverdrachttoestand een lagere energie heeft. Dit is inderdaad het geval (zie *tabel IV*).

Tabel IV. Verhouding van de intensiteit van de magnetische dipoolemissie ($^5D_0$-$^7F_1$) tot die van de totale elektrische dipoolemissie voor Eu^{3+} in diverse moederroosters, vergeleken met de ligging van de laagst gelegen, sterke absorptiebanden. Beide grootheden variëren in dezelfde zin. In de laatste kolom tussen haakjes de aard van de groep die deze absorptie vertoont.

moeder-rooster	verhouding	positie laagst gelegen sterke absorptieband (10^3 cm^{-1})
YF_3	0,85	ca. 50 (Eu^{3+}-F^-_n)
$ScPO_4$	0,62	ca. 48 (Eu^{3+}-O^{2-}_n)
YPO_4	0,43	ca. 45 (Eu^{3+}-O^{2-}_n)
YVO_4	0,15	31,2 (VO_4)
$ScVO_4$	0,12	29,8 (VO_4)

Een belangrijke steun voor onze opvatting is het feit dat de emissie van het Eu^{3+}-ion in fluoridemoederroosters altijd voor een belangrijk gedeelte uit magnetische dipoolstraling bestaat, zelfs als het Eu^{3+} zich op een plaats zonder inversiesymmetrie bevindt (zie tabel IV). Het Eu^{3+}-$(F^-)_n$-complex vertoont beneden energieën van 50 000 cm^{-1} geen brede absorptiebanden. De ladingsoverdrachtband is ten opzichte van oxiden verschoven naar een veel hogere energie. Dit is toe te schrijven aan het feit dat het F^--ion aanzienlijk sterker elektronegatief is dan het O^{2-}-ion. Het zal dus meer energie kosten een elektron van het F^--ion af te halen dan van een O^{2-}-ion. Bijmenging van een toestand met ongelijke pariteit zal dus niet in belangrijke mate kunnen optreden en de emissie zal veel magnetisch dipoolstraling bevatten.

Wij keren nu terug naar de oxiden. Het blijkt dat ook de ladingsoverdrachttoestand van andere groepen in het rooster die buren van het Eu^{3+}-ion zijn, bijgemengd kunnen worden. Een voorbeeld is de ladingsoverdrachttoestand van de vanadaatgroep in de bekende fosfor (Y,Eu)VO_4 (zie tabel IV). Deze fosfor vertoont een rode emissie. De fosfor (Y,Eu)PO_4, die dezelfde kristalstructuur heeft, vertoont echter een oranje emissie. In de vanadaatfosfor wordt de laaggelegen (33 000 cm^{-1}) ladingsoverdrachttoestand van de vanadaatgroep bijgemengd. In de fosfaatfosfor is een dergelijke laagliggende ladingsoverdrachttoestand afwezig. De laagstgelegen toestand die dan in aanmerking komt, is de ladingsoverdrachttoestand van het Eu^{3+}-ion zelf (45 000 cm^{-1}). Door de veel hogere ligging is deze echter aanzienlijk minder effectief in het doorbreken van het pariteitsverbod.

We zien dus dat we door een geschikte keuze van het moederrooster de emissiekleur van Eu^{3+}-fosforen in de hand hebben: Oranje emissie ($^5D_0$-$^7F_1$) is alleen mogelijk indien het Eu^{3+}-ion in het rooster een plaats met een centrum van symmetrie bezet. Rode emissie ($^5D_0$-$^7F_2$) is alleen mogelijk indien het Eu^{3+} niet een plaats bezet die een centrum van symmetrie in de kristalstructuur is en er tevens een toestand met toegestane optische overgangen bestaat die niet al te hoog boven de grondtoestand ligt.

Dat verrassingen niet uitblijven, moge blijken uit de fosfor met samenstelling $Sr_{2-2x}Na_xEu_xTiO_4$. In Sr_2TiO_4 is een gedeelte van het strontium vervangen door Na^+ en Eu^{3+}. Deze fosfor heeft een oranje emissie [8]. Het emissiespectrum (*fig. 12*) laat zien dat dit niet het gevolg is van $^5D_0$-$^7F_1$-emissie, maar van sterke $^5D_0$-$^7F_0$-emissie, die samen met de $^5D_0$-$^7F_2$-emissie de oranje kleur veroorzaakt. Deze overgang ($J = 0 \rightarrow J = 0$) is uitermate streng verboden. Om de waargenomen intensiteit te verklaren moet men een lineaire kristalveldterm aannemen. Wij zullen in dit artikel niet verder op dit verschijnsel ingaan.

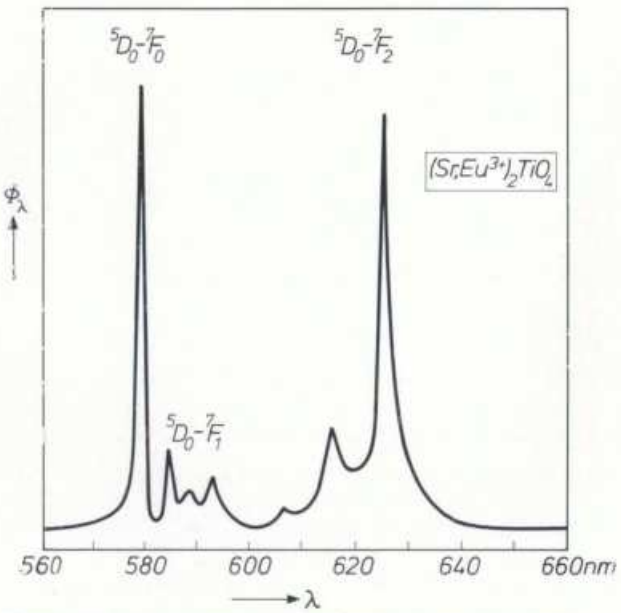

Fig. 12. Emissiespectrum (op lineaire schaal) van het Eu^{3+}-ion in Sr_2TiO_4. Excitatie met 365-nm-straling. De emissiekleur is oranje. Let op de zeer intensieve overgang $^5D_0$-$^7F_0$.

Het in het voorgaande uitvoerig door ons behandelde geval ($^5D_0$-^7F_J-emissie van Eu^{3+}) is nog vrij eenvoudig, doordat de $^5D_0$-toestand niet door het kristalveld wordt gesplitst en er voor de elektrische dipoolovergangen een eenvoudige selectieregel geldt. Ingewikkelder gevallen, zoals b.v. de emissie van Tb^{3+}, hebben we in dit artikel niet willen beschouwen. Bovendien is de structuurafhankelijkheid in deze gevallen lang niet zo markant.

In dit eerste deel van ons artikel hebben wij voor enige Z.A.-ionen het energieschema met de daarbij behorende optische overgangen bekeken. Deze zijn te-

[7] G. Blasse en A. J. Bril, chem. Phys. **50**, 2974, 1969 (no. 7).
[8] W. C. Nieuwpoort en G. Blasse, Solid State Comm. **4**, 227, 1966.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

genwoordig redelijk goed bekend. Ook de invloed van het kristalrooster op ligging en intensiteit van absorptie- en emissiebanden of -lijnen is kwalitatief goed te begrijpen. In het volgende deel zullen we ingaan op het luminescentierendement.

Aanhangsel I. De notatie van de quantumtoestanden

We geven hier een korte beschrijving van de notatie van de quantumtoestanden, zowel die van de individuele elektronen in hun verschillende banen als die van de elektronenwolk als geheel. In de beschrijving van de quantumtoestanden van elektronen wordt gebruik gemaakt van het hoofdquantumgetal n en van het nevenquantumgetal l, dat het baanimpulsmoment karakteriseert. Het hoofdquantumgetal wordt uitgedrukt in cijfers, het nevenquantumgetal in *kleine* letters (s, p, d. f, enz. voor $l = 0$, 1, 2, 3, enz.). Zo wordt er bij voorbeeld gesproken over 4f-elektronen of 4f-banen. Om aan te duiden uit hoeveel elektronen van iedere soort de elektronenwolk van een atoom is samengesteld, gebruikt men exponenten, bij voorbeeld $(1s)^2(2s)^2\ (2p)^6 3s$ of eenvoudig $1s^2 2s^2 2p^6 3s$.

In de beschrijving van quantumtoestanden van de gehele wolk komen behalve het nevenquantumgetal L van het *totale* baanimpulsmoment ook het quantumgetal S van het *totale* spinimpulsmoment en het quantumgetal J van het *totale* impulsmoment voor. Deze quantumtoestanden worden beschreven met het symbool $^{2S+1}L_J$. De grootheid $2S+1$ geeft het aantal waarden dat J kan aannemen ($|L-S|$, $|L-S|+1 \ldots, L+S$), het zogenaamde multipletkarakter. De waarde van L wordt weer uitgedrukt in letters, maar nu in *hoofdletters* (S, P, D, F, enz. voor $L = 0$, 1, 2, 3, enz.). Zo spreekt men, wanneer $S = \frac{1}{2}$, $L = 3$ en $J = 7/2$ is, van het $^2F_{7/2}$-niveau.

Aanhangsel II. Overgangswaarschijnlijkheid, selectieregels

De straling die geëmitteerd wordt bij de overgang van een elektron van de ene quantumtoestand naar de andere is een oscillatie van het elektromagnetische veld in de ruimte om het atoom. De frequentie ν van deze oscillatie wordt gegeven door de relatie van Bohr: $h\nu = E_1 - E_2$; hierin is h de constante van Planck en zijn E_1 en E_2 respectievelijk de energie van de begin- en de eindtoestand. De aard van deze straling kan men verder karakteriseren door het oscillerende veld te beschouwen als te zijn samengesteld uit de bijdragen van een oscillerende elektrische, respectievelijk magnetische, dipool, quadrupool, octupool, enz. Is de waarschijnlijkheid van de overgang tussen twee quantumtoestanden groot, dan spreekt men van een „toegestane" overgang en kan er een intensieve straling mee gepaard gaan. Is de overgangswaarschijnlijkheid zeer klein of nul, dan spreekt men van een „verboden" overgang. Vindt de overgang plaats door emissie van straling, dan is de overgangswaarschijnlijkheid gelijk aan de reciproke waarde van de levensduur van de initiale quantumtoestand.

Het al of niet toegestaan zijn van een overgang hangt ervan af of de sprongen die de diverse quantumgetallen bij de overgang maken, voldoen aan de zg. selectieregels. Het maakt hierbij nog verschil welke soort straling geabsorbeerd of geëmitteerd wordt: elektrische dipoolstraling, magnetische dipoolstraling, elektrische quadrupoolstraling enz. Zo is het mogelijk dat een bepaalde overgang verboden is voor elektrische dipoolstraling maar niet voor magnetische of voor elektrische quadrupoolstraling. Een en ander hangt samen met de symmetrie-eigenschappen van de golffuncties die de begin- en de eindtoestand beschrijven (zie hieronder). De maximale waarde van de overgangswaarschijnlijkheid voor elektrische en voor magnetische dipoolstraling is respectievelijk ongeveer 10^8 en 10^3 per seconde. De magnetische dipoolstraling is veel minder sterk dan de elektrische, en is alleen waarneembaar wanneer de elektrische dipoolstraling sterk verboden is. De intensiteit van quadrupool- en hogere multipoolstraling is zó veel geringer dat deze in het algemeen verwaarloosd kan worden.

De pariteit

Waar hierboven sprake was van symmetrie-eigenschappen, werd gedoeld op de zg. pariteit van de functies. Men spreekt van een *even* pariteit (of pariteit $+1$) wanneer voor een functie $f(x, y, z)$ geldt:

$$f(-x, -y, -z) = f(x, y, z),$$

en van *oneven* pariteit (of pariteit -1) wanneer

$$f(-x, -y, -z) = -f(x, y, z).$$

In het laatste geval is de integraal van de functie over de gehele coördinaatruimte altijd 0, omdat de bijdragen van de punten (x, y, z) juist worden gecompenseerd door die van de punten $(-x, -y, -z)$.

In de golfmechanica wordt afgeleid dat men de waarschijnlijkheid van een overgang tussen een begintoestand met golffunctie ψ_1 en een eindtoestand met golffunctie ψ_2 kan beschrijven met formules van de vorm

$$\int \psi_1(r)\, g(r)\, \psi_2(r)^*\, dr.$$

Hierin is $g(r)$ een functie die de soort straling karakteriseert waarvan we de emissiekans willen berekenen. Zo is $g(r)$ voor elektrische dipoolstraling een eerstegraadsfunctie van r, voor elektrische quadrupoolstraling een tweedegraadsfunctie van r en voor magnetische dipoolstraling een functie van $r\,dr/dt$. Daar de integraal alleen van 0 kan verschillen als de functie $\psi_1 g(r) \psi_2^*$ even is, kan elektrische dipoolstraling — $g(r)$ oneven — alleen geëmitteerd worden bij overgangen tussen toestanden waarvoor $\psi_1\psi_2^*$ ook oneven is, d.w.z. wanneer ψ_1 en ψ_2 van pariteit verschillen (regel van Laporte). Uit deze beschouwing blijkt ook direct waarom elektrische dipoolovergangen tussen twee termen die bij dezelfde elektronenconfiguratie behoren, verboden zijn en waarom het bij gelijke multipoolorde van de straling verschil maakt of het elektrische dan wel magnetische straling betreft.

Samenvatting I. In dit deel wordt allereerst een overzicht gegeven van de fysische processen die zich in een fosfor met karakteristieke emissie kunnen afspelen. Vervolgens worden de absorptie- en emissiespectra van een aantal ionen der zeldzame aardmetalen behandeld. De energieschema's van deze ionen bestaan gedeeltelijk uit scherpe niveaus ($4f^n$-toestanden) en gedeeltelijk uit brede banden ($4f^{n-1}5d$- en/of ladingsoverdrachttoestanden). Overgangen tussen de grondtoestand en de laatstgenoemde toestanden in de brede banden zijn toegestaan. Voor Ce^{3+} en Eu^{2+} wordt hun optreden ook in emissie waargenomen. Elektrische dipoolovergangen tussen de 4f-niveaus onderling zijn streng verboden. Toch wordt hun optreden in absorptie en emissie waargenomen. De betrokken selectieregels en de doorbreking daarvan worden geïllustreerd aan de hand van het Eu^{3+}-ion. Dit ion vertoont een rode of een oranje emissie afhankelijk van de aard van het moederrooster. Dit verschijnsel wordt verklaard met behulp van reeds lang bestaande theorieën over overgangen tussen 4f-niveaus.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

II. Het rendement van fosforen bij aanslag in de activator

Zoals in deel I is uiteengezet, kan men fosforen op twee principieel verschillende manieren exciteren. In het ene geval wordt de excitatie-energie door de activator zelf geabsorbeerd; in het andere geval wordt de excitatie-energie elders geabsorbeerd en moet dan alsnog aan de activator overgedragen worden. In dit deel houden wij ons uitsluitend met het eerste geval bezig.

Men kan het omzettingsrendement van een fosfor op verschillende manieren in een getal uitdrukken. Wij zullen uitsluitend spreken over het zogenaamde quantumrendement, dat is de verhouding van het aantal door de fosfor geëmitteerde quanta tot het aantal door de fosfor geabsorbeerde quanta. Technisch belangrijke fosforen hebben een quantumrendement van 70 tot 90%.

De problemen die in dit deel zullen worden aangesneden, behoren tot de moeilijkste en minst goed verklaarde onderdelen van de luminescentie. Wij willen ons eerst bezighouden met de vraag waarom bepaalde ionen (of groepen van ionen) wel luminesceren en andere niet. Vervolgens zullen we zien dat de chemische samenstelling van de omgeving van een luminescerend centrum het rendement sterk kan beïnvloeden. Ten slotte zal gezocht worden naar verbanden tussen het rendement en de andere fysische eigenschappen van het centrum.

Het configuratiecoördinaatmodel voor karakteristieke luminescentie

Sedert het eind van de jaren dertig zijn er ter verklaring van de aan- of afwezigheid van karakteristieke luminescentie verscheidene modellen voorgesteld. Deze modellen zijn gebaseerd op het zg. configuratiecoördinaatdiagram van het luminescerende centrum. Dit type diagram zal nu eerst worden behandeld.

Fig. 13, 14 en *15* tonen diverse configuratiecoördinaatdiagrammen. Uitgezet is de potentiële energie van het luminescerende centrum in het kristalrooster als functie van de configuratiecoördinaat r. Wat stelt r voor? Laten wij daartoe een metaalion M^{n+} beschouwen, omringd door vier O^{2-}-ionen op de hoekpunten van een tetraëder. Deze ionen zullen trillingen uitvoeren, d.w.z. ze bewegen zich ten opzichte van elkaar terwijl het zwaartepunt van het systeem op zijn plaats blijft. Een voorbeeld van zo'n trilling is de zg. symmetrische valentietrilling. Hierbij staat het M^{n+}-ion stil, terwijl de O^{2-}-ionen in fase langs de M-O-bindingsas trillen. Bij het opstellen van het configuratiecoördinaatdiagram wordt nu aangenomen (op niet onredelijke gronden) dat we slechts deze symmetrische valentietrilling in beschouwing hoeven te nemen. De grootheid r stelt dan de afstand M-O voor.

Bij het absolute nulpunt zal het luminescerende centrum zich bevinden in de laagste trillingstoestand van de grondtoestand. Het centrum voert een trilling uit rond de evenwichtsafstand r_0. Bij hogere temperatuur kunnen de hogere trillingstoestanden bezet worden. In fig. 13 stellen de horizontale streepjes trillingstoestanden voor. Door absorptie van straling van de geschikte golflengte (in ons geval vaak UV-straling) wordt het

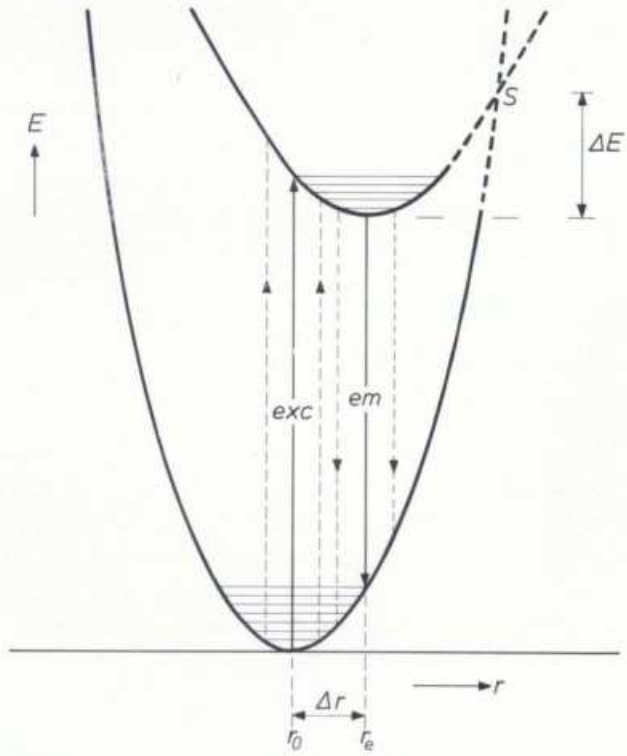

Fig. 13. Configuratiecoördinaatdiagram van een luminescerend centrum. De potentiële energie E van het centrum in het rooster is voor de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand uitgezet als functie van de zg. configuratiecoördinaat r. In de praktijk wordt r gelijk gesteld aan de afstand tussen het centrale kation en de omringende anionen. Vibratietoestanden zijn schematisch weergegeven door horizontale streepjes in de parabolen. De excitatie- en emissieovergang corresponderen met verticale overgangen tussen de twee curven. Daar $\Delta r \neq 0$, treedt een Stokes-verschuiving van de emissie op (emissie langgolviger dan de desbetreffende excitatie). Doordat het centrum zowel in de grondtoestand als in de aangeslagen toestand in verschillende vibratietoestanden kan verkeren en doordat $\Delta r \neq 0$ is, treden de overgangen op in een breed energiegebied. (Zie b.v. de streeplijnen). Stralingsloze terugkeer van de aangeslagen toestand naar de grondtoestand is mogelijk via het snijpunt S van beide curven. Hiervoor is een activeringsenergie ΔE nodig, die bij hogere temperatuur geleverd kan worden (thermische doving van de emissie). In het gebied waar de beide parabolen elkaar snijden, is de curve niet getrokken maar gestreept, omdat de werkelijke situatie ingewikkelder is dan hier weergegeven. Dit wordt veroorzaakt door interactie tussen de grond- en aangeslagen toestand ter plaatse van het snijpunt. Onze beschouwingen worden door dit verschijnsel niet beïnvloed.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

centrum in een aangeslagen toestand gebracht. Daar de evenwichtsafstand r_e van de aangeslagen toestand in het algemeen ongelijk zal zijn aan die van de grondtoestand en daar het centrum zich in verschillende trillingsniveaus kan bevinden, zal deze overgang corresponderen met een vrij brede absorptieband. Dat de optische absorptie correspondeert met een verticale overgang in fig. 13, is toe te schrijven aan het feit dat de tijd waarin de elektronenovergang plaatsvindt, klein is ten opzichte van de vibratietijd van de kernen

Eenmaal in de aangeslagen toestand, zal het systeem onder afgifte van warmte naar de evenwichtstoestand (van de aangeslagen toestand) toegaan. Van hier, of van een nabijgelegen vibratieniveau, keert het systeem onder uitzending van straling terug naar de grondtoestand. Ook de emissie bestaat dus uit een brede band. Slechts in het uitzonderlijke geval dat de configuratiecoördinaatcurven gelijkvormig zijn en dezelfde evenwichtsafstand hebben, krijgen we lijnemissie, zoals b.v. bij de Z.A.-ionen. Door de hierboven genoemde warmteafgifte ligt de emissie altijd bij een lagere energie dan de absorptie. Dit is de naar Stokes genoemde verschuiving van de emissie ten opzichte van de absorptie (Stokes shift).

Uit het configuratiecoördinaatdiagram van fig. 13 kunnen we ook nog begrijpen waarom bij hogere temperatuur de emissie gedoofd zal worden. Indien het luminescerende centrum zich in de evenwichtstoestand van de aangeslagen toestand bevindt, zal het door thermische activering ook een vibratieniveau kunnen bezetten, gelegen ter hoogte van het snijpunt S van de curven voor de aangeslagen en grondtoestand (activeringsenergie ΔE). Eenmaal hier aangekomen, kan het centrum ook onder afgifte van warmte, dus stralingsloos, naar de evenwichtstoestand van de grondtoestand terugkeren. In *fig. 16* is de temperatuurafhankelijkheid van de luminescentie van enkele fosforen weergegeven. Men ziet dat de luminescentie met toenemende temperatuur afneemt.

Met behulp van het eenvoudige model van fig. 13 (het zogenaamde Mott-Seitz-model) kunnen we dus verklaren:

a) het bredebandkarakter van de emissie en absorptie van vele centra;
b) de Stokes-verschuiving van de emissie;
c) de temperatuurafhankelijkheid van de emissie.

Indien nu de evenwichtstoestand van de aangeslagen toestand buiten de curve van de grondtoestand ligt (fig. 14), wordt na excitatie het snijpunt van beide curven bereikt voordat de genoemde evenwichtstoestand bereikt is, en keert het systeem stralingsloos naar de grondtoestand terug. Er is dan geen emissie mogelijk. De stralingsloze terugkeer naar de grondtoestand is temperatuuronafhankelijk. Dit is het model dat Seitz

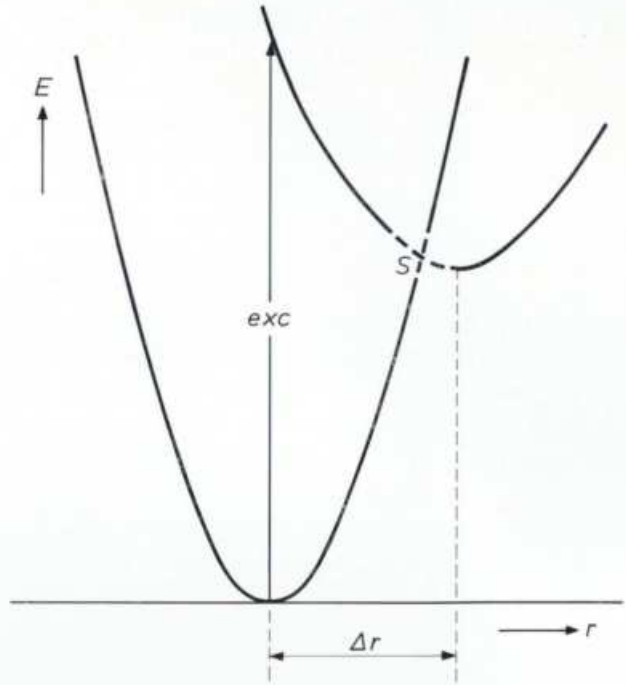

Fig. 14. Het Seitz-model ter verklaring van de afwezigheid van luminescentie; zie fig. 13. Het minimum van de curve voor de aangeslagen toestand ligt buiten de curve voor de grondtoestand; luminescentie is dan niet mogelijk.

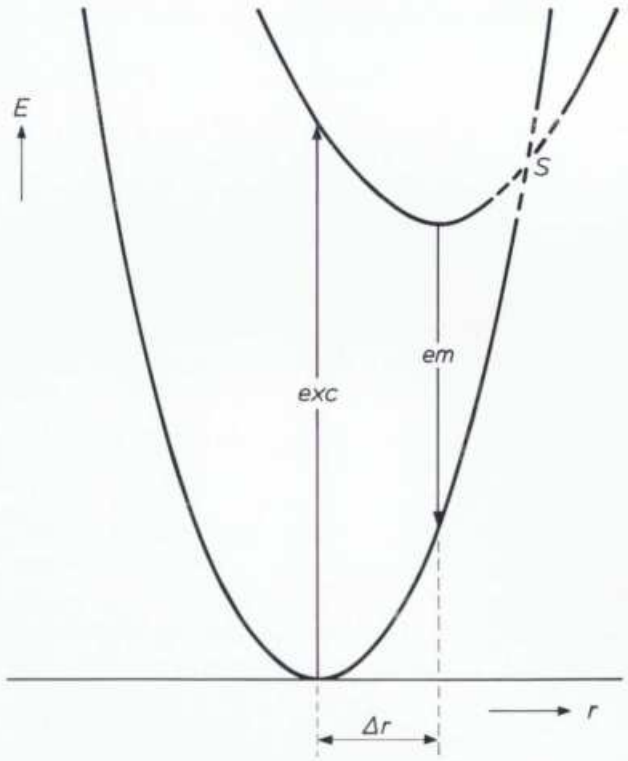

Fig. 15. Het Dexter-Klick-Russell-model ter verklaring van een laag luminescentierendement of van afwezigheid van luminescentie. Het snijpunt S van de twee curven ligt onder het vibratieniveau dat na excitatie wordt bereikt. Er is nu voor stralingsloze terugkeer naar de grondtoestand geen activeringsenergie nodig (zoals het geval is in fig. 13).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

voorstelde ter verklaring van de afwezigheid van luminescentie in bepaalde gevallen [9]. Voorwaarde voor de afwezigheid van luminescentie is met andere woorden een groot verschil tussen de evenwichtsafstand van de aangeslagen en de grondtoestand.

Dexter, Klick en Russel hebben later een ander model voorgesteld [10]. Dit laat zien dat ook onder minder rigoureuze omstandigheden dan in fig. 14 stralingsloze overgangen naar de grondtoestand kunnen optreden (fig. 15). Het kenmerkende van de situatie in fig. 15 is dat het snijpunt S van de twee curven lager ligt dan het niveau dat na excitatie wordt bereikt. Wanneer nu na excitatie het systeem onder het uitvoeren van vibraties naar de evenwichtstoestand van de aangeslagen toestand gaat, wordt het snijpunt van de twee curven gepasseerd. Ook dan is een temperatuuronafhankelijke, stralingsloze terugkeer naar de grondtoestand mogelijk.

de aangeslagen toestand. Wij zullen de door ons gevolgde methode thans voor enkele gevallen illustreren.

Wij beschouwen hiertoe eerst het Sb^{3+}-ion, een bekend luminescerend centrum. De grondtoestand van de elektronen in de buitenste schil is 5s. Bij excitatie wordt één van de 5s-elektronen naar 5p gepromoveerd; de emissie correspondeert met de omgekeerde overgang. Waber en Cromer hebben voor alle elementen stralen berekend die corresponderen met het maximum in de ladingsdichtheid van een elektronenbaan. Voor de 5s-baan van Sb is de straal 0,97 Å, voor de 5p-baan 1,16 Å. Wij hebben nu aangenomen dat het verschil der elektronenbaanstralen, 0,19 Å, gelijk is aan het verschil Δr der evenwichtsafstanden van het luminescerende centrum.

Laten we nu kijken naar het Sb^{5+}-ion. Aan dit ion is nog nooit karakteristieke luminescentie waargenomen. De grondtoestand is $4d^{10}$. Excitatie bestaat uit het pro-

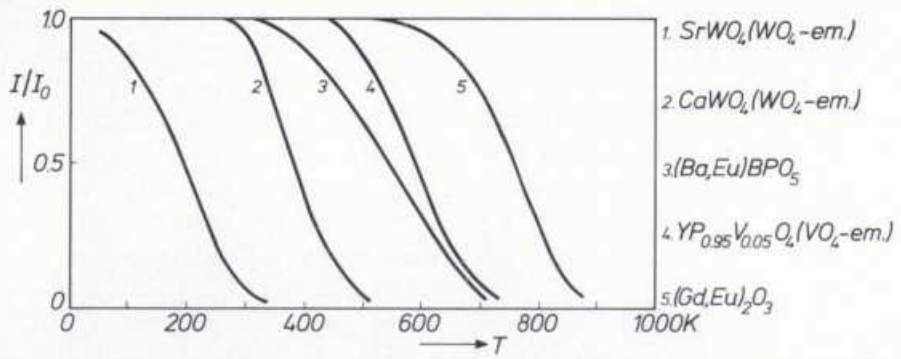

Fig. 16. Thermische doving van de luminescentie. Voor enige fosforen is de relatieve intensiteit van de luminescentie, verkregen door excitatie met 254-nm-straling, uitgezet als functie van de absolute temperatuur. De relatieve intensiteit is het quotiënt van de intensiteit I en de waarde I_0 waartoe deze asymptotisch nadert wanneer T het absolute nulpunt nadert.

Wij leren uit deze modellen dat het verschil Δr tussen de evenwichtsafstand van de aangeslagen toestand en die van de grondtoestand klein moet zijn, wil er luminescentie kunnen optreden.

Welke ionen vertonen karakteristieke luminescentie?

Ervan uitgaande dat de waarde van Δr het voornaamste criterium is voor het al dan niet optreden van luminescentie, hebben wij gezocht naar een methode om iets over Δr te weten te komen. De evenwichtsafstand van de aangeslagen toestand is slechts in enkele gevallen bekend. Het bleek mogelijk een schatting van Δr te maken met behulp van door Waber en Cromer [11] berekende stralen van elektronenbanen en zodoende een criterium voor het al dan niet optreden van luminescentie op te stellen [12]. Alleen de absolute waarde van Δr is hierbij van belang: met andere woorden we zijn alleen geïnteresseerd in de verschuiving van de curve van de grondtoestand ten opzichte van die van

moveren van één van de d-elektronen naar de 5s- of 5p-baan. Voor de 4d-baan van antimoon geven Waber en Cromer 0,44 Å, voor 5s en 5p resp. 0,97 Å en 1,16 Å. De minimale waarde van Δr die hieruit volgt, is 0,53 Å. Dit is een veel grotere waarde dan we bij Sb^{3+} vonden (0,19 Å). Dit verschil in Δr zou er volgens de modellen van fig. 13 t/m 15 de oorzaak van kunnen zijn dat Sb^{3+} wel en Sb^{5+} niet luminesceert.

Wij hebben dit soort berekeningen toegepast op alle ionen of ionengroepen waarvan bekend is met welke elektronenovergang de absorptie en emissie correspondeert. Enkele voorbeelden vindt men in *tabel V*. Het bleek dat een noodzakelijke, maar niet voldoende voorwaarde voor het optreden van luminescentie is dat de berekende absolute waarde van Δr kleiner is dan 0,3 Å.

[9] F. Seitz, Trans. Faraday Soc. **35**, 74, 1939.
[10] D. L. Dexter, C. C. Klick en G. A. Russell, Phys. Rev. **100**, 603, 1955.
[11] J. T. Waber en D. T. Cromer, J. chem. Phys. **42**, 4116, 1965.
[12] G. Blasse, J. chem. Phys. **48**, 3108, 1968.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Tabel V. Excitatieovergangen van enige luminescerende centra en de voor de berekening van Δr gebruikte elektronenbaanstralen.

centrum	excitatie overgang	elektronenbaanstraal (Å) grondtoestand		elektronenbaanstraal (Å) aangeslagen toestand		Δr
$Nb^{5+}(O^{2-})_n$	2p-4d	4p(Nb)	0,59	4d(Nb)	0,75	0,16
$W^{6+}(O^{2-})_n$	2p-5d	5p(W)	0,58	5d(W)	0,75	0,17
Sb^{3+}	5s-5p	5s(Sb)	0,97	5p(Sb)	1,16	0,19
Sb^{5+}	4d-5s	4d(Sb)	0,44	5s(Sb)	0,97	0,53
Ce^{3+}	4f-5d	5p(Ce)	0,82	5d(Ce)	1,07	0,25
Eu^{2+}	4f-5d	5p(Eu)	0,74	5d(Eu)	0,98	0,24
$Eu^{3+}(O^{2-})_n$	2p-4f	5p(Eu)	0,74	5p(Eu)	0,74	0
Mn^{2+}, $Mn^{4+}(O^{2-})_n$	2p-3d	3d(Mn)		3d(Mn)		0

Deze voorwaarde is niet voldoende, omdat de berekening van Δr geldt voor het vrije activatorion of -ionengroep en de invloed van het omringende rooster, die zeer groot kan zijn (zie onder), verwaarloosd is. Wij lichten nu de andere voorbeelden uit tabel V toe.

Het Ce^{3+}-ion. Zoals in deel I is uiteengezet, is de excitatie een 4f-5d-overgang en de emissie een 5d-4f-overgang. Daar de 4f-schil binnen het ion ligt, nemen wij als straal voor de grondtoestand die van de buitenste baan van het ion in de grondtoestand. Dit is de 5p-baan met $r = 0{,}82$ Å. Voor de 5d-baan is $r = 1{,}07$ Å, zodat $\Delta r = 0{,}25$ Å is. Inderdaad vertoont het Ce^{3+}-ion luminescentie in vele roosters. Voor het Eu^{2+}-ion geldt een soortgelijke redenering.

De WO_4^{2-}-groep. In de grondtoestand is de buitenste gevulde baan van het wolfraamion 5p ($r = 0{,}58$ Å). De excitatie(absorptie)-band is het gevolg van een ladingsoverdrachtproces: één van de 2p-elektronen van de zuurstofionen gaat naar de lege 5d-baan van het W^{6+}-ion. Deze baan heeft een straal van 0,75 Å, zodat $\Delta r = 0{,}17$ Å is. De wolframaatgroep vertoont inderdaad luminescentie. De niobaatgroep gedraagt zich analoog (ladingsoverdracht van de 2p-banen van de zuurstofionen naar de ongevulde buitenste 4d-baan van het Nb^{5+}-ion).

Het Eu^{3+}-ion. Ook dit ion is te exciteren in een ladingsoverdrachtniveau. Doordat de ladingsoverdracht nu plaatsvindt van de 2p-banen van de zuurstofionen naar de binnen het Eu^{3+}-ion gelegen 4f-schil, is Δr volgens onze berekeningsmethode nul. Het is duidelijk dat men het resultaat $\Delta r = 0$ moet interpreteren als Δr is relatief klein. Inderdaad worden voor de luminescentie van Eu^{3+} zeer hoge dooftemperaturen gevonden. Hetzelfde geldt voor de bekende activators Mn^{2+} en Mn^{4+}, waar de lading overgaat van de anionen naar de reeds gedeeltelijk gevulde 3d-schil van het mangaanion.

Het is eigenlijk verbazingwekkend dat een zo grove methode zo goed werkt. Wij zijn nu dus in staat met het criterium dat Δr kleiner moet zijn dan 0,3 Å die groepen van ionen te selecteren die in principe luminescentie kunnen vertonen. Het uitblijven van karakteristieke luminescentie in andere gevallen wordt dan toegeschreven aan een te grote waarde van Δr.

Het optreden van luminescentie is, als gezegd, zeer sterk van de aard van het moederrooster afhankelijk. Zo luminesceert de WO_4-groep in $CaWO_4$ zeer efficiënt, zowel bij lage (77 K) als bij relatief hoge temperatuur (300 K); in het isomorfe $BaWO_4$ echter vertoont deze groep alleen bij 77 K en lager een zwakke luminescentie. Zo is ook het Eu^{3+}-ion in $Y_3Al_5O_{12}$ een efficiënt luminescerend centrum; in $LaAlO_3$ echter is het rendement zeer veel lager. Wij zullen ons nu met deze invloed van het moederrooster gaan bezighouden.

Hoe hangt het luminescentierendement van het moederrooster af?

Gegeven de huidige stand van onze kennis is het niet mogelijk *kwantitatief* aan te geven hoe het luminescentierendement van het moederrooster afhangt. Uitgaande van de boven ontwikkelde gedachte dat het de grootte van Δr is die de *dooftemperatuur* van de luminescentie, en daarom ook het rendement bij kamertemperatuur bepaalt, is het ons mogelijk gebleken een ruw verband aan te geven tussen de dooftemperatuur van de luminescentie en de straal en lading van de kationen van het moederrooster [13]. Een kenmerkend verschil met de vorige beschouwing is dat daar alleen de absolute waarde van Δr een rol speelde, terwijl nu ook het teken van Δr belangrijk is.

In fig. 13 is aangenomen dat Δr positief is, d.w.z. het luminescentiecentrum zet uit na excitatie. Behalve positief kan Δr echter ook negatief zijn. Dit is reeds lang geleden aangetoond door Williams [14] in zijn baanbrekend werk aan (K,Tl)Cl. Het Tl^+-ion, dat zich op een kaliumplaats van het moederrooster KCl bevindt, is het luminescerende centrum. In de grondtoestand heeft het Tl^+-ion twee 6s-elektronen in zijn buitenste schil; in de toestand van waaruit emissie optreedt, heeft het ion één elektron in de 6s-baan en één elektron in de 6p-baan. De emissie en de excitatie corresponderen hier dus met een overgang waarbij een elektron van het desbetreffende kation niet van ion verandert (in tegenstelling tot een ladingsoverdrachtovergang waarbij een elektron van een naburig anion overgaat naar het kation).

Bij excitatie van het Tl^+-ion zal de ladingsverdeling van de elektronen van het ion zich iets verder van de kern verwijderen (door de overgang van één van de elektronen van $6s \rightarrow 6p$). De negatieve ladingswolk wordt meer diffuus en het kation krijgt daardoor effectief een grotere positieve lading. Het trekt de negatieve ionen dus sterker aan, zodat de evenwichtsafstand van het luminescentiecentrum in de aangeslagen toestand

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kleiner is dan die van de grondtoestand. De berekeningen van Williams lieten zien dat Δr voor Tl^+ in KCl een negatieve waarde heeft, en 0,2 Å groot is. De gevolgde redenering is geldig voor alle gevallen waarin een eigen elektron van een luminescerend kation geëxciteerd wordt. Hiertoe behoren bij voorbeeld ook de 4f-5d-overgangen van de ionen der zeldzame aardmetalen.

Een positieve waarde van Δr moeten we verwachten indien een elektron van een anion geëxciteerd wordt. Het anion krijgt dan effectief een grotere positieve lading (dus minder negatief) en trekt de kationen dus minder sterk aan, zodat de evenwichtsafstand groter wordt. Het enige geval van excitatie van anionelektronen dat voor ons van belang is, wordt gevormd door de reeds behandelde ladingsoverdrachtovergangen.

In de nu volgende beschouwing zullen we de luminescerende centra in twee groepen verdelen, nl. die met $\Delta r > 0$ (excitatie van anionelektronen) en die met $\Delta r < 0$ (excitatie van kationelektronen). Wij willen nu nagaan hoe Δr afhangt van de grootte van het ion van het moederrooster waarvoor het activatorion in de plaats is gekomen en van de grootte en de lading van de ionen van het moederrooster die men rondom de activator aantreft.

Indien het activatorion groter is dan het moederroosterion dat het vervangt, b.v. Eu^{3+} (ionstraal 0,98 Å) of Ce^{3+} (1,07 Å) in een Lu^{3+}-moederrooster (0,85 Å), zal de omgeving van de activator gedwongen zijn geweest om uit te zetten om zodoende plaats voor de activator te maken. Wordt de activator nu in de aangeslagen toestand gebracht en gaat dit gepaard met een toeneming van de evenwichtsafstand (anionexcitatie, $\Delta r > 0$), dan moet de omgeving van de activator nogmaals uitzetten. Daar deze uitzetting energie kost, zal het rooster de uitzetting van het luminescerende centrum zoveel mogelijk tegengaan, d.w.z. Δr zal relatief klein zijn.

Het omgekeerde geldt indien de activator zich op een plaats bevindt die in het moederrooster door een groter ion wordt ingenomen, b.v. Eu^{3+} (0.98 Å) in een La^{3+}-verbinding (1,14 Å). Bij excitatie in de ladingsoverdrachtsabsorptieband van het Eu^{3+}-ion ($\Delta r > 0$) zal Δr nu relatief groot zijn.

Indien het activatorion geëxciteerd wordt in zijn eigen elektronen ($\Delta r < 0$), is de situatie omgekeerd ten opzichte van een activator met $\Delta r > 0$. Bezet een activator met $\Delta r < 0$ b.v. een te kleine plaats in het rooster, dan wordt de uitzetting van de omgeving, die optreedt voor de activator in de grondtoestand, gedeeltelijk weer ongedaan gemaakt door excitatie. Dan zal dus Δr relatief groot zijn.

De tweede der zojuist genoemde factoren die Δr bepalen, de invloed van de kationen die het luminescerende centrum omgeven, is als volgt te kenschetsen. Kleine, hooggeladen kationen zullen het moederrooster een grote bindingssterkte geven. Het zal duidelijk zijn dat in een zo star rooster Δr relatief klein zal zijn (ongeacht of Δr positief of negatief is). Bevat het rooster grote, laaggeladen kationen, dan zal de binding in het rooster zwak zijn. Zo'n rooster kan dus gehoor geven aan de wens van de activator om bij excitatie uit te zetten of in te krimpen. De absolute waarde van Δr zal hier dus relatief groot zijn.

In *tabel VI* zijn deze conclusies samengevat. We willen nu aan de hand van een aantal voorbeelden laten zien dat de experimentele resultaten goed overeenkomen met de voorspellingen van tabel VI. De experimentele grootheid is steeds de dooftemperatuur van de luminescentie; de voorspelling betreft Δr. We hebben al laten zien dat een kleine waarde van Δr met een hoge dooftemperatuur en een grote waarde van Δr met een lage dooftemperatuur correspondeert. Ter beperking van het aantal variabelen zullen we steeds zoveel mogelijk moederroosters met dezelfde kristalstructuur vergelijken.

Tabel VI. Het verband tussen de dooftemperatuur T_q van de emissie en de straal en lading van de kationen van het moederrooster, volgens het in dit artikel voorgestelde model van de thermische doving.

straal en lading kationen	$\Delta r < 0$ (b.v. Tl^+, Eu^{2+}, Ce^{3+})	$\Delta r > 0$ (b.v. Eu^{3+}, WO_4)
activatorion groter dan moederroosterion	T_q laag	T_q hoog
activatorion kleiner dan moederroosterion	T_q hoog	T_q laag
moederrooster met kleine, hooggeladen kationen	T_q hoog	T_q hoog
moederrooster met grote, laaggeladen kationen	T_q laag	T_q laag

Hooggeladen ionen met edelgasstructuur

In oxiden zijn de groepen bestaande uit hooggeladen ionen met een edelgasstructuur en omringende zuurstofionen, zoals de vanadaatgroep $V^{5+}O_4$ en de wolframaatgroepen $W^{6+}O_4$ en $W^{6+}O_6$, bekende luminescerende centra. De absorptieband waarin deze centra geexciteerd kunnen worden, correspondeert met de overgang van een elektron van de omringende O^{2-}-anionen naar het centrale ion (ladingsoverdracht door middel van anionexcitatie, d.w.z. $\Delta r > 0$). Wij hebben gevonden [15] dat de dooftemperatuur van de emissie van dit soort centra in sterke mate afhangt van de andere kationen in het rooster en wel op de manier voorspeld

[13] G. Blasse, J. chem. Phys. **51**, 3529, 1969 (no. 8).
[14] F. E. Williams, J. chem. Phys. **19**, 457, 1951.
[15] G. Blasse en A. Bril, Z. phys. Chemie Neue Folge **57**, 187, 1968.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

in tabel VI. Enkele voorbeelden zijn samengevat in *tabel VII*. Deze illustreren met name de invloed van de omgeving van de activator.

Speciaal voor Ti^{4+} zijn veel gegevens bekend betreffende de invloed op de dooftemperatuur van de grootte van de ruimte die het activatorion Ti^{4+} in het moederrooster bezet. Deze zijn verkregen door Kröger [16]. Hij vond de hoogste dooftemperaturen voor Ti^{4+} ($r = 0{,}68$ Å) op Si^{4+}-plaatsen ($r = 0{,}42$ Å) in silicaten. In germanaten op Ge^{4+}-plaatsen ($r = 0{,}53$ Å) en in stannaten op Sn^{4+}-plaatsen ($r = 0{,}71$ Å) ligt de dooftemperatuur van de emissie van de Ti^{4+}-ionen aanmerkelijk lager.

Wij zien dus dat voor deze groep activators de relatie tussen de experimenteel gevonden dooftemperatuur en de ionstraal van de kationen van het moederrooster goed verklaard wordt door ons model. Wij gaan nu over op enkele meer ingewikkelde gevallen.

Driewaardig europium (Eu^{3+})

Evenals de voorgaande groep van activators kan men het Eu^{3+}-ion aanslaan in een ladingsoverdrachtabsorptieband (maar ook in scherpe 4f-niveaus). Het verschil met de voorgaande groep is dat de emissieovergang niet de omgekeerde excitatieovergang is [17] (zie I, fig. 2, blz. 316). Indien de excitatie plaatsvindt in de scherpe 4f-niveaus, is Δr nul. We hebben hier nl. een geval waarbij de configuratiecoördinaatcurven gelijkvormig zijn en dezelfde evenwichtsafstand hebben. Thermische deëxcitatie is dus praktisch onmogelijk. Indien de excitatie daarentegen plaatsvindt in de ladingsoverdrachttoestand (zie fig. 19), heeft Δr een meer of minder grote positieve waarde. De activeringsenergie voor stralingsloze deëxcitatie is dus lager ten opzichte van het geval van excitatie in de 4f-niveaus, zodat de dooftemperatuur lager wordt.

Het is een bekend feit dat de dooftemperatuur van de Eu^{3+}-emissie voor aanslag in de ladingsoverdrachtabsorptieband afneemt, wanneer de straal van het kation dat in het moederrooster door Eu^{3+} is vervangen, toeneemt (zie *tabel VIII*). Dit zou men ook uit tabel VI verwachten (Δr is immers positief). Er zij herhaald dat stralingsloze verliezen in het Eu^{3+}-centrum in dit model worden toegeschreven aan een directe, stralingsloze overgang van de ladingsoverdrachttoestand naar de grondtoestand.

Dit verklaart waarom de dooftemperatuur van de emissie van de bekende fosfor $(Y,Eu)_2O_3$ (ca. 800 K) veel lager is bij excitatie in de ladingsoverdrachtabsorptieband dan bij excitatie in de scherpe 4f-niveaus. In het laatste geval is een stralingsloze deëxcitatie bijna onmogelijk [18].

Geheel overeenkomstig tabel VI geven kleine, hooggeladen kationen in het moederrooster een hoge dooftemperatuur van de Eu^{3+}-emissie. Dit is bij voorbeeld het geval bij de Eu^{3+}-fosforen waarvan een boraat of een silicaat het moederrooster is.

Tabel VII. Verband tussen de dooftemperatuur van de emissie van de WO_4-groep en de straal van de andere ionen van het rooster.

verbinding	dooftemperatuur (K)	ionstraal (Å)	
$CaWO_4$	410	Ca^{2+}	0,99
$SrWO_4$	280	Sr^{2+}	1,12
$BaWO_4$	100	Ba^{2+}	1,34
Li_2WO_4	300	Li^{+}	0,68
Na_2WO_4	100	Na^{+}	0,94

Tabel VIII. Enige eigenschappen van de isomorfe fosforen $Z.A._{.1,9}Eu_{0,1}SO_6$. De straal van het Eu^{3+}-ion is 0,98 Å.

Z.A.	Lu	Y	Gd	La
straal $Z.A.^{3+}$-ion (Å)	0,85	0,92	0,97	1,14
ligging ladingsoverdrachtabsorptieband (nm)	270	270	275	290
quantumrendement q bij excitatie met deze golflengte (%)	60	55	50	35
dooftemperatuur (K)	750	750	700	600

Wij zien dus dat de voorspelling van tabel VI ook voor het Eu^{3+}-ion goed uitkomt. We gaan nu over op het geval dat Δr na excitatie negatief is en menen als voorbeeld het Eu^{2+}-ion.

Tweewaardig europium (Eu^{2+})

De excitatieband van het Eu^{2+}-ion correspondeert met een 4f-5d-overgang. Dit is dus een geval van kationexcitatie, zodat $\Delta r < 0$. Alle efficiënte Eu^{2+}-fosforen bevatten kleine, hooggeladen kationen. Voorbeelden: $(Sr,Eu)_2P_2O_7$, $(Sr,Eu)Al_2O_4$, $(Ba,Eu)Al_{12}O_{19}$ en $(Ba,Eu)BPO_5$ [19]. De dooftemperatuur van deze fosforen is relatief hoog, zoals we zouden verwachten.

Wat zal nu de invloed zijn van de afmeting van het ion waarvoor Eu^{2+} ($r = 1{,}13$ Å) in de plaats komt? In de praktijk zijn dit de ionen Ca^{2+} (0,99 Å), Sr^{2+} (1,12 Å) en Ba^{2+} (1,34 Å). Volgens tabel VI moeten we verwachten dat Δr voor het Eu^{2+}-ion afneemt, gaande van Ca^{2+} naar Ba^{2+}. Nu doet zich echter een complicatie voor. Als we een Eu^{2+}-ion op één van de Ba^{2+}-posities van een Ba^{2+}-moederrooster plaatsen, bevindt het Eu^{2+}-ion zich in een te grote holte, zodat Δr relatief klein zal zijn (immers $\Delta r < 0$). Maar in de buurt van het Eu^{2+}-ion zitten weer andere Ba^{2+}-ionen. Deze zijn zeer groot, zodat in de omgeving van een activator met $\Delta r < 0$ de invloed van de grootte van de omringende ionen en de invloed van de grootte van het gesubstitueerde ion elkaar tegenwerken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Dit wordt in de experimentele resultaten (*tabel IX*) teruggevonden. Voor moederroosters waarin de concentratie van de aardalkalimetaalionen betrekkelijk laag is (b.v. $BaAl_{12}O_{19}$, $BaPBO_5$, $(Sr,Ba)_2MgSi_2O_7$), neemt de dooftemperatuur van de Eu^{2+}-emissie toe, gaande van Ca naar Ba. De invloed van de aardalkalimetaalionen als buren van het Eu^{2+}-centrum is hier blijkbaar gering. Neemt het aantal aardalkalimetaalionen toe, dan wordt de toeneming van de dooftemperatuur gaande van Ca naar Ba kleiner ($Ba_3MgSi_2O_8$). Bij Ba_2SiO_4, Sr_2SiO_4 en Ca_2SiO_4 verschilt de dooftemperatuur van de Eu^{2+}-emissie nauwelijks meer.

Tabel IX. Dooftemperatuur van de Eu^{2+}-emissie in diverse groepen van isomorfe moederroosters[19].

moederrooster	dooftemperatuur (K)
$CaAl_{12}O_{19}$	420
$SrAl_{12}O_{19}$	460
$BaAl_{12}O_{19}$	670
$CaBPO_5$	325
$SrBPO_5$	550
$BaBPO_5$	670
$Ca_2MgSi_2O_7$	275
$Sr_2MgSi_2O_7$	305
$Sr_{0,5}Ba_{1,5}MgSi_2O_7$	350
$Ca_3MgSi_2O_8$	505
$Sr_3MgSi_2O_8$	520
$Ba_3MgSi_2O_8$	545
Ca_2SiO_4	390
Sr_2SiO_4	410
Ba_2SiO_4	420

Ook in dit geval kunnen we nog van een goede overeenstemming met tabel VI spreken. Het doen van een voorspelling omtrent de dooftemperatuur wordt echter moeilijk, omdat er twee elkaar tegenwerkende effecten in het spel zijn. Dit laatste is in het bijzonder ook het geval bij Ce^{3+} en Tb^{3+} [13].

Cerium (Ce^{3+}) en terbium (Tb^{3+})

Het Ce^{3+}-ion en het Tb^{3+}-ion kunnen, evenals het Eu^{2+}-ion, in een 4f-5d-overgang worden geëxciteerd, zodat $\Delta r < 0$ is. Terwijl er in het geval van Eu^{3+}, waarbij $\Delta r > 0$ is, een duidelijk verband bestaat tussen dooftemperatuur en grootte van het ion waarvoor Eu^{3+} in de plaats komt (La^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+}, zie tabel VIII), hebben wij voor Ce^{3+} en Tb^{3+} bij vervanging van dezelfde ionen zo'n relatie nooit kunnen vinden. Dit resultaat is echter wel in overeenstemming met ons model. Ten slotte vermelden we nog dat Ce^{3+} en Tb^{3+} voorbeelden van activators zijn die een hoge dooftemperatuur van hun emissie vertonen in silicaten, boraten, fosfaten e.d. Ook hier is de invloed van de kleine, hooggeladen ionen dus duidelijk aanwezig.

Samenvattend kan men zeggen dat we beschikken over een relatie die ons enig idee geeft van het verband tussen de dooftemperatuur van de emissie van een activator enerzijds en de afmeting en lading van de kationen in het moederrooster anderzijds.

Voor activators die geëxciteerd kunnen worden door ladingsoverdracht van anion naar kation, hebben wij nog een andere relatie gevonden die ook informatie over de dooftemperatuur van de emissie geeft. Deze willen we nu bespreken.

Invloed van de ligging van de ladingsoverdrachttoestand op de dooftemperatuur

Luminescerende centra die geëxciteerd kunnen worden door ladingsoverdracht van de anionen naar het centrale kation, vertonen meestal een des te hogere dooftemperatuur van hun emissie naarmate de ladingsoverdrachtabsorptieband bij kortere golflengte ligt. Het betreft hier chemisch uiteenlopende activators als Eu^{3+}, NbO_6, WO_6 en uranyl (UO_2^{2+}). Enkele voorbeelden zijn gegeven in tabel VIII en *fig. 17*.

In fig. 17 is de dooftemperatuur van de emissie van de niobaatgroep uitgezet als functie van de ligging van de ladingsoverdrachtabsorptieband. In een groot gebied is het verband zelfs lineair. Het betreft hier moe-

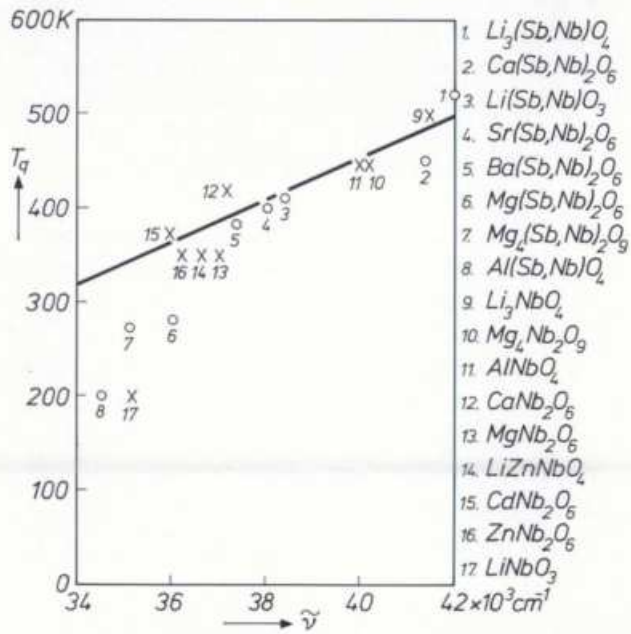

Fig. 17. Dooftemperatuur T_q van de niobaatemissie in diverse moederroosters als functie van het golfgetal $\tilde{\nu}$ van het maximum van de ladingsoverdrachtabsorptieband. In het gebied 42 000-37 000 cm^{-1} bestaat er een lineair verband. De kruisjes zijn meetpunten van niobaten, de cirkels van met Nb geactiveerde antimonaten.

[16] F. A. Kröger, Some aspects of the luminescence of solids, Elsevier, Amsterdam 1948.
[17] G. Blasse en A. Bril, Philips Res. Repts. **23**, 461, 1968.
[18] Zie b.v. M. J. Weber, Phys. Rev. **171**, 283, 1968.
[19] G. Blasse, W. L. Wanmaker en J. W. ter Vrugt, J. Electrochem. Soc. **115**, 673, 1968.
G. Blasse en A. Bril, Philips Res. Repts. **23**, 201, 1968.
G. Blasse, A. Bril en J. de Vries, J. inorg. nucl. Chem. **31**, 568, 1969 (no. 2).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info
11/14/2023

derroosters met totaal verschillende kristalstructuren. Verder werd waargenomen dat het quantumrendement van de fosforen die op de rechte lijn liggen, bij 100 K in ieder geval hoog is, terwijl dat van de fosforen die duidelijk onder de rechte liggen zelfs bij 100 K nog laag is. Indien de absorptieband van de niobaatgroep beneden 34 000 cm^{-1} ligt, wordt zelfs helemaal geen luminescentie waargenomen [12]. Voor de wolframaatgroep en het Eu^{3+}-ion werden soortgelijke verschijnselen waargenomen.

Het blijkt mogelijk te zijn met behulp van het eenvoudige configuratiecoördinaatdiagram van fig. 13 en 15 enig gevoel te krijgen voor wat er aan de hand is. In *fig. 18* is opnieuw een configuratiecoördinaatdiagram getekend. Voor de aangeslagen toestand zijn verschillende mogelijkheden getekend. De vorm van de curven is dezelfde en de waarde van Δr is constant. De curven *MS* corresponderen met het Mott-Seitz-model, dat voor 0 K een hoog luminescentierendement voorspelt. De curve *D* correspondeert met het Dexter-Klick-Russell-model, dat voor 0 K lage rendementen toelaat.

Wij nemen aan dat voor de fosforen die op de rechte lijn van fig. 17 liggen, het Mott-Seitz-model geldt. Hun absorptieband ligt bij 37 000 cm^{-1} of hoger. Hun rendement is bij lage temperatuur hoog. De curve D_{crit} in fig. 18 correspondeert ongeveer met de niobaatgroep die de absorptieband bij 37 000 cm^{-1} heeft. Ligt deze band bij nog lagere energie, dan is het Dexter-Klick-Russell-model blijkbaar geldig. Het is zelfs mogelijk dit beeld kwantitatief uit te werken [12].

Wij mogen echter niet zeggen dat de relatie tussen dooftemperatuur en ligging van de absorptieband verklaard is. Eerder is hier sprake van een illustratie van een overgang van het Mott-Seitz-model naar het Dexter-Klick-Russell-model onder invloed van het moederrooster. Wij willen er verder nog op wijzen dat de relatie alleen geldig is voor octaëdrisch omringde, hooggeladen ionen met een edelgasstructuur (NbO_6- en WO_6-groep) en niet voor de (vaak voorkomende) tetraëdrisch omringde ionen (VO_4- en WO_4-groep). Waarschijnlijk speelt de variatie van Δr voor de kleinere tetraëderholte een veel belangrijker rol dan voor de eigenlijk iets te grote octaëderholte. Essentieel in het model van fig. 18 is immers dat Δr constant blijft.

Bovenstaand werk heeft ons geleid tot het voorstellen van een aantal mogelijkheden voor stralingsloze verliezen in het Eu^{3+}-centrum van Eu^{3+}-fosforen. Deze willen wij nu bespreken.

Stralingsloze verliezen in het Eu^{3+}-centrum

In *fig. 19* is het configuratiecoördinaatdiagram voor het Eu^{3+}-ion in oxiden schematisch (en onvolledig) weergegeven. Daarbij zijn we uitgegaan van de veronderstelling dat de curven die betrekking hebben op

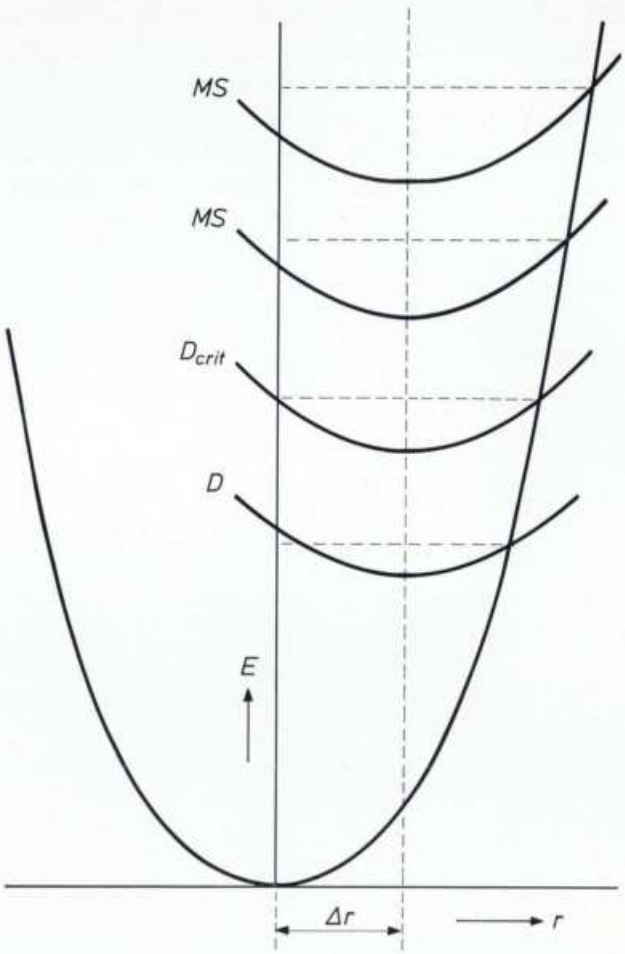

Fig. 18. Als het minimum van de curve voor de aangeslagen toestand binnen die van de grondtoestand ligt, zijn er twee stuaties mogelijk voor de onderlinge ligging van de snijpunten van eerstgenoemde curve met resp. de ordinaatas en de andere curve. Bij de curven *MS* ligt het snijpunt met de ordinaatas lager dan het andere snijpunt (Mott-Seitz-model), bij de curve *D* hoger (Dexter-Klick-Russell-model). De curve D_{crit} representeert het grensgeval. Het verband tussen de figuren 17 en 18 wordt besproken in de tekst.

de 4f-niveaus, alle dezelfde vorm en evenwichtsafstand hebben. Dit is een zeer redelijke veronderstelling, omdat er alleen verschillen optreden diep in het Z.A.-ion, en deze beïnvloeden de chemische binding niet. De curve voor de ladingsoverdrachttoestand is echter aanzienlijk verschoven ten opzichte van die voor de 4f-toestanden ($\Delta r > 0$). Wij hebben aangetoond dat er in dit geval drie mogelijkheden voor stralingsloze verliezen zijn [20], zoals men als volgt kan inzien.

Door excitatie wordt het systeem in de ladingsoverdrachttoestand gebracht (*AB* in fig. 19). Onder afgifte van trillingsenergie aan het rooster gaat het systeem naar het punt *D*, de evenwichtstoestand die bij de ladingsoverdrachttoestand behoort. Daarbij wordt het punt *C* gepasseerd, het snijpunt van de curve van de grondtoestand en die van de aangeslagen toestand. Dit is de eerste mogelijkheid voor stralingsloze verliezen. Deze zijn dan temperatuuronafhankelijk. Dit proces is

Digitized in Heiloo the Netherlands
Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

identiek met wat er in het Dexter-Klick-Russell-model gebeurt (fig. 15). Vindt dit proces niet plaats en arriveert het systeem in D, dan kan het volgende gebeuren.

Bij lage temperatuur is de enige mogelijkheid tot verdere relaxatie de overgang van de ladingsoverdrachttoestand naar de 4f-niveaus $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ enz., zodat het systeem terecht komt in E (want luminescentie vanaf D is nog nooit waargenomen). Vervolgens treedt luminescentie op vanaf het $^5D_0$-niveau (E).

Bij hogere temperatuur kan het systeem ook een andere weg kiezen. Het kan via D thermisch C bereiken en daarna stralingsloos naar A terugkeren (Mott-Seitz-model). Dit is de tweede mogelijkheid voor een stralingsloos proces. Bij voldoend hoge temperatuur zal dit proces ($D \rightarrow C \rightarrow A$) waarschijnlijker worden dan het proces dat aanleiding geeft tot luminescentie $D \rightarrow E \rightarrow A$). Dit hebben wij ook waargenomen (I/I_0 in *fig. 20*). Bij aanslag in de ladingsoverdrachtabsorptieband treedt bij een zekere temperatuurdoving op van de Eu^{3+}-emissie.

Ook bij hogere temperatuur (maar wel lager dan de dooftemperatuur) zal nog steeds een kleine fractie van de geëxciteerde centra de weg doorlopen die naar E voert. De uitsterftijd (decay time) van de luminescentie vanaf dit niveau is gemeten als functie van de temperatuur (τ/τ_0 in fig. 20). Deze is gelijk aan de gemiddelde verblijftijd van het ion in het luminescentieniveau Zodra stralingsloze processen een rol gaan spelen, wordt de levensduur van het niveau en dus de uitsterftijd van de luminescentie korter. Dit treedt pas bij veel hogere temperatuur op dan de doving van de luminescentie (fig. 20). Dat wijst erop dat er ook een relaxatie kan plaatsvinden langs de weg $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$ (fig. 19). Dit proces is de derde mogelijkheid voor stralingsloze verliezen. Het vereist een activeringsenergie gelijk aan het verschil tussen de niveaus E en D, d.i. de energie nodig om terug te keren in de ladingsoverdrachttoestand.

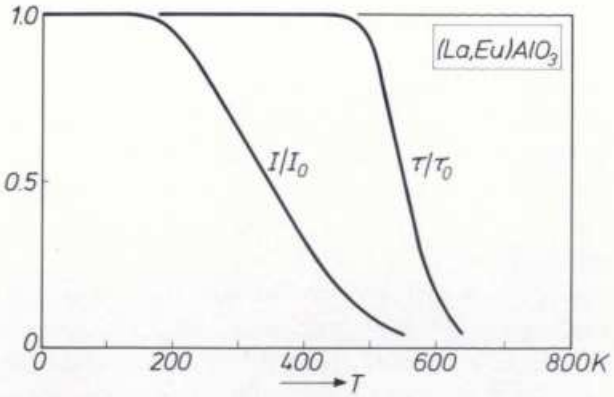

Fig. 20. Relatieve uitsterftijd τ/τ_0 en relatieve intensiteit I/I_0 van de emissie van het Eu^{3+}-ion in $LaAlO_3$ als functie van de temperatuur. De excitatie vindt plaats in het ladingsoverdrachtniveau. De grootheden τ_0 en I_0 stellen de waarde van resp. τ en I voor, geëxtrapoleerd naar $T = 0$ K. De thermische doving die de I/I_0-curve te zien geeft, correspondeert met het proces $D \rightarrow C \rightarrow A$ in fig. 19; de daling die de τ/τ_0-curve te zien geeft, wordt veroorzaakt door het proces $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$ in fig. 19. Daarom treedt deze daling bij hogere temperatuur op dan die in de curve van I/I_0.

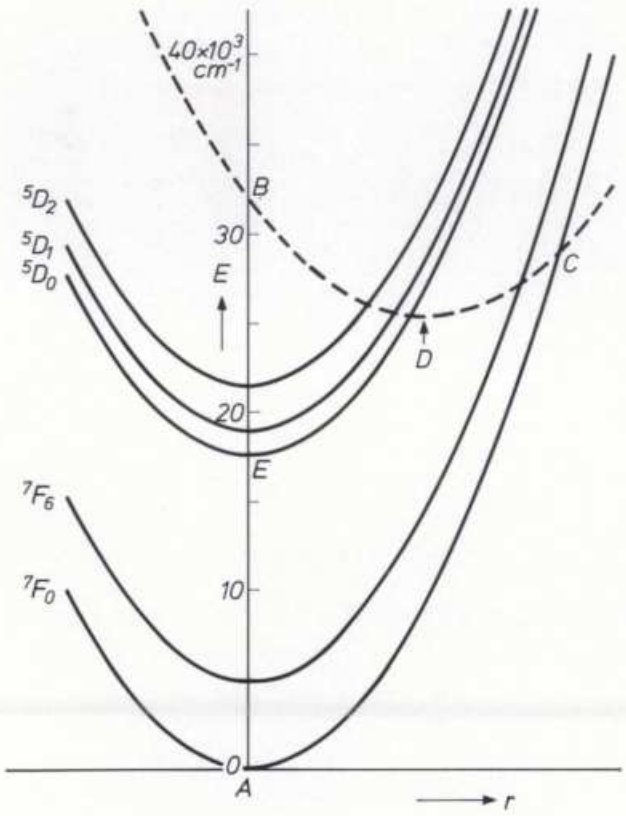

Fig. 19. Schematisch configuratiecoördinaatdiagram voor het Eu^{3+}-ion (in b.v. $LaAlO_3$). De curven voor de 4f-niveaus (getrokken lijn) hebben dezelfde vorm. Ter wille van de duidelijkheid zijn slechts een beperkt aantal 4f-niveaus getekend. De streeplijn behoort bij de ladingsoverdrachttoestand. Zoals in de tekst nader verklaard wordt, is er stralingsloze deëxcitatie mogelijk langs de wegen $D \rightarrow E$ (gevolgd door een luminescentieovergang $E \rightarrow A$), $D \rightarrow C \rightarrow A$ en bij hoge temperatuur ook $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$.

Welke van de drie typen stralingsloze verliezen optreden, hangt zowel af van de temperatuur als van de ligging van de ladingsoverdrachttoestand. Het optreden van de twee temperatuurafhankelijke verliezen kunnen we onmogelijk maken door een voldoend lage temperatuur (fig. 20). Vinden we bij een zeer lage temperatuur dat desondanks het rendement van de luminescentie lager is dan 100%, dan moeten we dit toeschrijven aan de temperatuuronafhankelijke verliezen (Dexter-Klick-Russell-model). Voorwaarde is dan wel dat de ligging van de ladingsoverdrachttoestand zo laag is dat C beneden B ligt (als in fig. 19 getekend). Een zo lage ligging van de ladingsoverdrachttoestand komt overigens vrij zelden voor. Voorbeelden zijn Eu^{3+} in $LaAlO_3$ en de niobaatfosforen waarvan de ladings-

[20] G. Blasse, A. Bril en J. A. de Poorter, J. chem. Phys. **53**, 4450, 1970 (no. 12).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

overdrachtabsorptieband lager dan 37 000 cm^{-1} ligt (fig. 17).

In de meeste gevallen ligt de ladingsoverdrachttoestand echter bij hogere energie, b.v. bij ongeveer 40 000 cm^{-1}. Dan zal C in fig. 19 niet onder B liggen, maar erboven, zoals al in fig. 18 schematisch is weergegeven. De temperatuuronafhankelijke verliezen zijn dan onmogelijk.

Een hogere energie van de ladingsoverdrachttoestand kan nog een tweede gevolg hebben. Men moet bedenken dat als de curve BDC (fig. 19) naar boven schuift, de curve door E op zijn plaats blijft. Door de keuze van het moederrooster kunnen we immers wel de ligging van het ladingsoverdrachtniveau beïnvloeden, maar niet die van de 4f-niveaus. Dit impliceert dat als de ladingsoverdrachttoestand voldoende hoog ligt, bij de gangbare temperatuur van de metingen (T ongeveer 1000 K) stralingsloze verliezen vanaf E onmogelijk worden. Het energieverschil E-D is nl. te groot geworden om thermisch overwonnen te kunnen worden, zodat de weg $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A$ geblokkeerd is. Er blijft dus maar één stralingsloos proces over, nl. thermische excitatie van $D \rightarrow C$ (Mott-Seitz-model). Ook deze afstand zal groter worden bij een hogere ligging van de ladingsoverdrachttoestand, zodat de dooftemperatuur van de emissie toeneemt als de ladingsoverdrachttoestand naar hogere energie verschuift. Dit is voor Eu^{3+} waargenomen (zie tabel VIII) en eveneens voor de octaëdrische niobaatgroep (fig. 17).

Samenvattend kunnen we dus constateren dat er geen essentieel verschil is tussen de processen bij het Eu^{3+}- en het niobaatcentrum. De situatie bij het Eu^{3+}-ion is alleen iets gecompliceerder door het optreden van het proces $D \rightarrow E$, terwijl bij de niobaatgroep de luminescentie direct vanuit D optreedt.

In dit deel van het artikel hebben wij ons beziggehouden met een van de slechtst verklaarde onderdelen van het luminescentieproces. Het zal duidelijk zijn dat onze overwegingen niet het karakter van een theorie hebben. Eerder kunnen ze gekenschetst worden als een reeks empirische regels die uitsluitsel geven over de vraag welke ionen of ionengroepen in principe emissie zullen geven en welke moederroosters met het meeste succes gebruikt kunnen worden.

Het is in zekere zin verbazingwekkend dat een zo eenvoudig kwalitatief model als wat hier beschreven is (fig. 13-15), in staat is te laten zien wat waarschijnlijk de fysische achtergrond van onze empirische relaties is.

Samenvatting II. In dit deel worden een aantal beschouwingen gegeven over het luminescentierendement van fosforen met karakteristieke luminescentie voor het geval dat de aanslagenergie direct door het luminescerende centrum wordt geabsorbeerd. Uitgangspunt van deze beschouwingen vormt het configuratiecoördinaatdiagram (Mott-Seitz-model, met als uitbreiding het Dexter-Klick-Russell-model). Er wordt een empirische methode beschreven om de door excitatie van het centrum veroorzaakte afstandsverandering Δr tussen het centrale kation en de naburige anionen te schatten uit berekende waarden van elektronenbaanstralen. Het blijkt dat voor het optreden van luminescentie de aldus berekende waarde Δr in absolute waarde kleiner moet zijn dan 0,3 Å. De invloed van het moederrooster wordt geschat aan de hand van de straal en lading van de kationen van het moederrooster. De gegeven beschouwingen maken het mogelijk enig idee te krijgen over het rendement van de luminescentie en de invloed van de chemische samenstelling van het luminescerende centrum en van het moederrooster daarop. Ten slotte wordt een relatie behandeld tussen het luminescentierendement en de ligging van de ladingsoverdrachttoestand van een aantal centra (b.v. Eu^{3+}, NbO_6). Deze relatie kan eveneens verklaard worden met behulp van het configuratiecoördinaatmodel.

III. Energieoverdracht en rendement

Inleiding

De straling die een fosfor uitzendt, is afkomstig van een centrum (activator) dat op de één of andere wijze ingebouwd is in een kristalrooster (moederrooster). In de voorgaande delen van dit artikel hebben wij aandacht geschonken aan de elektronenovergangen binnen zo'n centrum en aan het omzettingsrendement voor directe aanslag in de activator, dus bij absorptie door de activator zelf. In dit deel willen we het geval bespreken dat de excitatie-energie niet in de activator zelf, maar elders wordt geabsorbeerd. De excitatie-energie wordt dan door het absorberende centrum overgedragen aan de activator.

Een zeer uitvoerig bestudeerd voorbeeld van deze laatste energie-overdracht vindt men in de fosfor $(Ca, Sb^{3+}, Mn^{2+})_5(PO_4)_3F,Cl$, bekend door het gebruik in „TL"-lampen. Wanneer de fosfor geëxciteerd wordt

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

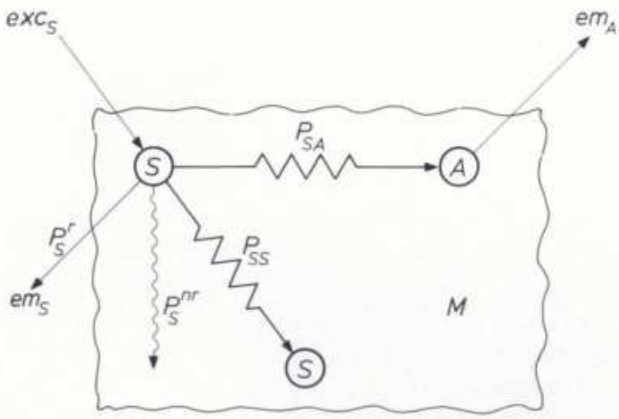

Fig. 21. Moederrooster M met activator A en sensibilisators S. De exciterende straling exc_S wordt geabsorbeerd door een der centra S. Dit proces wordt gevolgd door één of meer van de volgende processen: emissie in S (em_S, waarschijnlijkheid P_S^r), stralingsloos verlies in S door warmteafgifte (waarschijnlijkheid P_S^{nr}), overdracht van energie aan een ander centrum van het type S (P_{SS}) en ten slotte overdracht van energie aan een centrum van het type A (P_{SA}). In het laatste geval zendt A straling uit (em_A).

met straling met een golflengte van 254 nm uit het kwikontladingsspectrum, dan wordt deze straling geabsorbeerd door het Sb^{3+}-ion. Het moederrooster noch het Mn^{2+}-ion absorberen deze straling. De luminescentie bestaat echter uit zowel (blauwe) Sb^{3+}- als (gele) Mn^{2+}-emissie. Dit komt doordat de Sb^{3+}-ionen een gedeelte van de geabsorbeerde energie overdragen op de Mn^{2+}-ionen. Door een geschikte keuze van de verhouding van de concentraties van beide soorten ionen is het zelfs mogelijk deze energieoverdracht volledig te doen zijn.

Zoals reeds in I is vermeld, noemt men het centrum (ion of ionengroep) dat de straling absorbeert, de *sensibilisator*, en het centrum waaraan de energie wordt overgedragen de *activator*. We hebben er daar ook reeds de aandacht op gevestigd dat er in feite geen principiëel verschil tussen beide soorten centra bestaat. Dit blijkt reeds hieruit dat het Sb^{3+}-ion zelf ook in staat is straling te emitteren.

In *fig. 21* is schematisch een kristalrooster weergegeven dat sensibilisator- en activatorionen bevat, resp. aangeduid met S en A. Wij willen met behulp van deze figuur illustreren welke processen in zo'n kristal kunnen optreden.

Als een centrum S een quantum van de exciterende straling heeft geabsorbeerd, kunnen er vier dingen gebeuren:

1) S luminesceert zelf (en treedt dus op als activator). De waarschijnlijkheid voor dit proces noemen we P_S^r.
2) S valt stralingsloos terug naar de grondtoestand onder afgifte van warmte aan het rooster. De waarschijnlijkheid voor dit proces noemen we P_S^{nr}. Tenzij anders vermeld, zullen we dit proces verwaarlozen.
3) S draagt zijn excitatie-energie over aan A. De waarschijnlijkheid voor deze energieoverdracht noemen we P_{SA}. Dit proces kan gevolgd worden door emissie vanuit A, maar eventueel ook door het teruggaande proces. Het laatste komt zelden voor.
4) S draagt zijn energie over op een ander centrum S. De waarschijnlijkheid van dit proces noemen we P_{SS}.

Er bestaan verscheidene methodes om het optreden van energieoverdracht aan te tonen. Men kan bij voorbeeld het excitatiespectrum van de emissie van A meten. Dat wil zeggen: men meet de intensiteit van de emissie van A als functie van de golflengte van de opvallende straling. Een band in het excitatiespectrum correspondeert dus met een absorptieband. Indien het excitatiespectrum van de A-emissie behalve de excitatiebanden van A ook die van S vertoont, duidt dit op energieoverdracht van S aan A. De excitatie-energie wordt immers geabsorbeerd door S en geëmitteerd door A. Dit wordt in *fig. 22* geïllustreerd voor energieoverdracht door het Ce^{3+}-ion in (Y, Ce, Tb)$Al_3B_4O_{12}$. Het excitatiespectrum van de Tb^{3+}-emissie bevat niet alleen een band die correspondeert met excitatie van het Tb^{3+}-ion zelf, maar ook banden die corresponderen met excitatie van het Ce^{3+}-ion.

Een andere methode om energieoverdracht aan te tonen, is een meting van de uitsterftijd van de lumines-

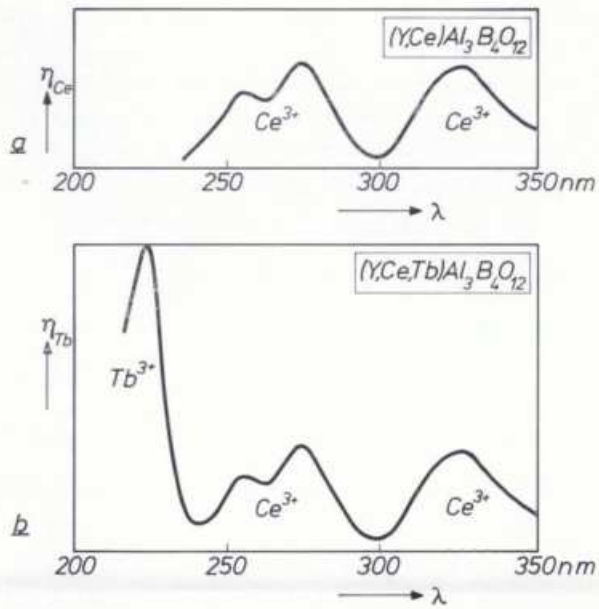

Fig. 22. *a*) Excitatiespectrum van de Ce^{3+}-emissie van (Y, Ce)$Al_3B_4O_{12}$. Uitgezet is de relatieve quantumopbrengst η_{Ce} van de Ce^{3+}-emissie als functie van de golflengte λ van de opvallende straling. De excitatiebanden corresponderen met Ce^{3+} absorptiebanden. *b*) Excitatiespectrum van de Tb^{3+}-emissie van (Y, Ce, Tb)$Al_3B_4O_{12}$. Uitgezet is de relatieve quantumopbrengst η_{Tb} van de Tb^{3+}-emissie. Dit spectrum vertoont dezelfde banden als het excitatiespectrum van de Ce^{3+}-emissie, met daarnaast een band die karakteristiek is voor Tb^{3+} zelf (bij ca. 225 nm). Deze laatste correspondeert met directe excitatie van het Tb^{3+}-centrum; de eerstgenoemde banden corresponderen met excitatie van het Ce^{3+}-centrum gevolgd door energieoverdracht van Ce^{3+} aan Tb^{3+}.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

centie van S als functie van de concentratie van A. Als S zich geheel geïsoleerd in het moederrooster bevindt, is de gemiddelde levensduur τ_S van de aangeslagen toestand van S (d.i. de uitsterftijd van de luminescentie) gelijk aan de reciproke waarde van P_S^r. Voegt men nu A-ionen toe, dan maakt men een extra proces mogelijk waarbij S zijn excitatie-energie kan verliezen. Daardoor zal τ_S korter worden en hetzelfde geldt voor de uitsterftijd van de luminescentie van S. Door τ_S te meten als functie van de concentratie van A, kan men dus informatie krijgen over P_{SA}.

Het quantumrendement q van de emissie van A is voor excitatie in S gedefinieerd als het quotiënt van het aantal door A geëmitteerde quanta en het aantal door S geabsorbeerde quanta. Indien men een hoge q wil hebben, moet men zorgen dat $P_{SA} \gg P_S^r$ is. Nu is P_{SA} natuurlijk een functie van de afstand r_{SA} tussen S en A. Voor lage A-concentratie, d.w.z. grote r_{SA}, is het vaak moeilijk P_{SA} voldoende groot te krijgen. Zoals nog zal blijken, is het in vele gevallen essentieel de A-concentratie laag te houden. Men kan dan toch de energie van S-ionen op A-ionen laten overgaan door de S-concentratie op te voeren. De energie loopt dan net zo lang door het rooster van het ene S-ion naar het andere (althans indien $P_{SS} \gg P_S^r$) totdat een A-ion bereikt wordt.

Tot hiertoe is aangenomen dat de symbolen S en A ionen of ionengroepen zijn die in een niet-absorberend moederrooster zijn ingebouwd. In vele gevallen echter is S een centrum dat tot het moederrooster behoort. In (Y, Eu)VO_4, bij voorbeeld, wordt straling met een golflengte van 254 nm geabsorbeerd door de vanadaatgroep. De emissie gebeurt echter in het Eu^{3+}-ion, en er vindt energieoverdracht plaats van de vanadaatgroep naar het Eu^{3+}-ion. In $Eu^{3+}(Al, Cr)_3B_4O_{12}$ wordt 254-nm-straling door het Eu^{3+}-ion geabsorbeerd. Emissie vindt plaats in het Cr^{3+}-ion. Deze laatste twee fosforen illustreren dat één en hetzelfde ion — hier het Eu^{3+}-ion — al naar de aard van het moederrooster, zowel de rol van S als van A kan spelen.

Concentratiedoving

Het lijkt voor de hand te liggen dat men voor het verkrijgen van een hoog rendement van de emissie de activatorconcentratie zo hoog mogelijk moet maken. Het blijkt echter dat in vele gevallen het rendement van de emissie afneemt indien de activatorconcentratie een bepaalde kritische waarde, de kritische concentratie, overschrijdt. Een voorbeeld treft men aan in *fig. 23*. Dit verschijnsel, de zg. concentratiedoving, is in een aantal gevallen als volgt te verklaren. Indien de concentratie van de activator zo groot wordt dat de waarschijnlijkheid voor overdracht die voor emissie overtreft, dan gaat de excitatie-energie vele malen van het ene activatorion over op het andere. Nu is het moederrooster niet perfect: het bevat allerlei plaatsen waar de excitatie-energie, op overigens onduidelijke wijze, verloren kan gaan, zoals het oppervlak, dislocaties, verontreinigingen, enz. Loopt de excitatie-energie vlot door het rooster, dan zal deze vroeg of laat zo'n plaats ontmoeten en als warmte voor de luminescentie verloren gaan. Ondanks de toeneming van de activatorconcentratie daalt dan het rendement.

Het zal duidelijk zijn dat de waarde van de kritische concentratie van de S-centra informatie geeft over P_{SS}: is de kritische concentratie hoog, dan is P_{SS} laag en omgekeerd.

Wij zullen in het volgende hoofdstuk de theorie van het verschijnsel energieoverdracht nader beschouwen, en we besluiten dit artikel met de toepassing van deze theorie op een aantal uiteenlopende voorbeelden.

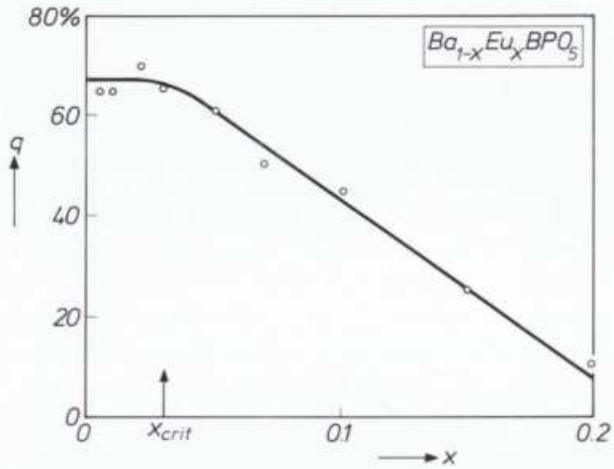

Fig. 23. Concentratiedoving van de Eu^{2+}-emissie van $Ba_{1-x}Eu_xBPO_5$. Voor Eu^{2+}-concentraties x die groter zijn dan de kritische concentratie x_{crit} neemt het absolute quantumrendement q af met toenemende x. (q is het quotiënt van het aantal geëmitteerde quanta en het aantal geabsorbeerde exciterende quanta.)

Theorie van de energieoverdracht

Wij zullen hier alleen die vormen van energieoverdracht beschouwen waarbij geen verplaatsing van elektrische ladingdragers optreedt. Voorts zien wij af van energieoverdracht door straling. Hierbij straalt S zijn energie uit, die vervolgens door A wordt geabsorbeerd. Dit geval is slechts zelden van belang in de door ons beschouwde fosforen. Het proces dat het vaakst wordt waargenomen, is de stralingsloze energieoverdracht. De theorie ervan is gegeven door Förster [21] en later verder uitgewerkt door Dexter [22].

In *fig. 24* hebben we schematisch een energiediagram weergegeven voor een S- en een A-centrum. We bren-

[21] Th. Förster, Ann. Physik (6) **2**, 55, 1948.
[22] D. L. Dexter, J. chem. Phys. **21**, 836, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

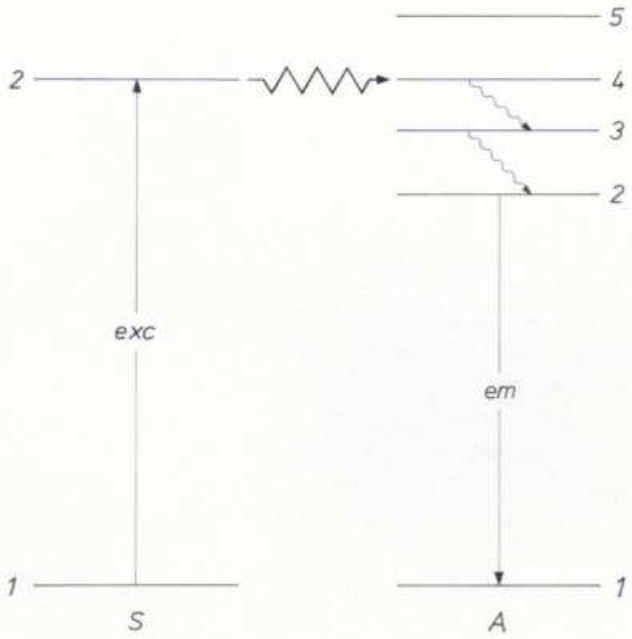

Fig. 24. Energieoverdracht van een sensibilisator- aan een activatorcentrum (resp. S en A). Door de excitatie ($\rightarrow exc$) komt S van de grondtoestand *1* in de aangeslagen toestand *2*. Bij de overdracht van de excitatie-energie aan A keert S terug naar *1* en gaat A over naar energieniveau *4*. In het getekende geval geschiedt terugkeer naar de grondtoestand door twee stralingsloze overgangen ($4 \rightarrow 3$ en $3 \rightarrow 2$) gevolgd door een overgang $2 \rightarrow 1$ waarbij straling wordt geëmitteerd. Heeft A geen energieniveau dat nagenoeg even hoog ligt als het niveau *2* van S, dan is overdracht van energie niet mogelijk.

gen S van de grondtoestand *1* naar de aangeslagen toestand *2* (excitatie) en willen nu dat de energie van S (toestand *2*) overgedragen wordt aan A. Dat wil zeggen: we willen dat S van toestand *2* teruggaat naar toestand *1*, terwijl tegelijkertijd A van toestand *1* overgaat naar een hoger gelegen energieniveau. Dit is alleen mogelijk wanneer een van de niveaus van A op dezelfde hoogte ligt als het niveau *2* van S (zg. resonantie). Een dergelijke overdracht kan volgens genoemde theorie op twee essentieel verschillende manieren gebeuren.

De overdracht kan in de eerste plaats tot stand gebracht worden door de coulombwisselwerking tussen alle geladen deeltjes van S en A. Wanneer S en A zo ver van elkaar verwijderd zijn dat de ladingswolken van S en A elkaar niet overdekken, is deze wijze van energieoverdracht de enig mogelijke.

Overdekken de ladingswolken van S en A elkaar wél, dan is nog een ander overdrachtsproces mogelijk, nl. door de plaatsruilwisselwerking (exchange interaction) tussen de elektronen van S en A. Het essentiële verschil tussen het vorige en dit proces is dat hier elektronen tussen S en A worden uitgewisseld, terwijl bij het coulombwisselwerkingsproces de elektronen bij de respectievelijke ionen (of ionengroepen) blijven.

Een wiskundige behandeling van deze mechanismen ligt buiten het bestek van dit artikel [21] [22]. Wel bespreken we het resultaat, omdat men daardoor enig gevoel kan krijgen voor wat er bij de energieoverdracht gebeurt. We beginnen met het geval van energieoverdracht door coulombwisselwerking, waarbij we het geval beschouwen dat de dipool-dipool-wisselwerking veel sterker is dan die van multipolen van hogere orde, zodat men de bijdragen van de laatste mag verwaarlozen. In dat geval wordt de waarschijnlijkheid $P_{SA}(dd)$ van energieoverdracht van S aan A gegeven door de formule:

$$P_{SA}(dd) = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi K^2} \frac{Q_A}{\tau_S r_{SA}^6} \int f_S f_A \frac{dE}{E^4} . \quad . \quad (1)$$

Hier zijn:
$\hbar = h/2\pi$, waarin h de constante van Planck is,
c de lichtsnelheid,
K de diëlektrische constante van het moederrooster,
Q_A de absorptiesterkte van de activator A,
τ_S de uitsterftijd van de emissie van S in afwezigheid van A (deze grootheid is gelijk aan de reciproke waarde van P_S^r).
De integraal stelt voor de overdekking van de genormaliseerde emissieband f_S van S en de genormaliseerde absorptieband f_A van A.

Experimenteel kan men uitmaken of de betrokken niveaus met elkaar in resonantie zijn door de frequentie van de emissieband van S (overgang $2 \rightarrow 1$ in S) te vergelijken met die van de desbetreffende absorptieband van A ($1 \rightarrow 4$ in A). Hoe beter deze banden elkaar overdekken, hoe beter aan de resonantievoorwaarde is voldaan. Grotere overdekking correspondeert met een grotere waarde van de integraal in formule (1) en dus met een grote overdrachtswaarschijnlijkheid. Overdekken de banden elkaar niet, dan is overdracht niet mogelijk.

Fig. 25 toont overdekkingen van emissie- en absorptiespectra. Anders dan fig. 24 suggereert, waarin de desbetreffende niveaus eenvoudigheidshalve als scherpe lijnen getekend zijn, bestaan de spectra uit banden die een zekere breedte hebben.

We keren nu terug naar formule (1) om het gedeelte $Q_A/\tau_S r_{SA}^6$ nader te beschouwen. We zien dat de overdrachtswaarschijnlijkheid voor elektrische dipool-

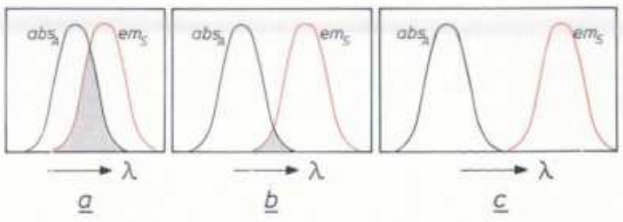

Fig. 25. De waarschijnlijkheid van energieoverdracht hangt af van de spectrale overdekking van de emissieband em_S van S en de absorptieband abs_A van A. *a*) aanzienlijke overdekking, *b*) matige overdekking, *c*) geen overdekking; in dit geval is energieoverdracht van S aan A onmogelijk.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dipoolwisselwerking afhangt van de absorptiesterkte van de betrokken overgang in A. Deze overdrachtswaarschijnlijkheid is dus het grootst wanneer we te maken hebben met een toegestane elektrische dipoolovergang in A. Verder hangt de overdrachtswaarschijnlijkheid ook sterk af van de afstand tussen S en A.

Is $Q_A = 0$ (verboden elektrische dipoolovergang in A), dan kan toch nog een zekere overdrachtswaarschijnlijkheid bestaan door wisselwerking ten gevolge van termen van hogere orde. De formules hiervoor zijn niet principieel verschillend van formule (1). Voor elektrische dipool-quadrupoolwisselwerking treedt de afstand op tot de achtste macht en stelt Q_A de absorptiesterkte ten gevolge van een quadrupoolovergang voor, enz. De resulterende overdrachtswaarschijnlijkheden zijn soms nauwelijks kleiner dan die voor elektrische dipool-dipoolwisselwerking [22].

We willen nu weten over welke afstanden energie kan worden overgedragen door coulombwisselwerking. Daartoe vullen we in formule (1) de constanten in, nemen voor Q_A de waarde voor een toegestane elektrische dipoolovergang en voor de overdekkingsintegraal een waarde die met een redelijk goede overdekking correspondeert. We vinden dan:

$$P_{SA}(\mathrm{dd}) = (27/r_{SA})^6 \tau_S^{-1}. \quad . \; . \; . \quad (2)$$

De afstand r_{SA} moet in deze formule in Å-eenheden worden uitgedrukt. We moeten ons nu realiseren dat τ_S^{-1} gelijk is aan P_S^r, d.i. de waarschijnlijkheid dat S vanuit de aangeslagen toestand straling emitteert. De waarschijnlijkheid voor emissie uit S en de waarschijnlijkheid voor overdracht van S aan A zijn dus aan elkaar gelijk als $r_{SA} = 27$ Å is, een aanzienlijke afstand. Deze afstand, de zg. kritische afstand voor energieoverdracht, wordt aangeduid met het symbool r_{SA}^0. Voor $r_{SA} > r_{SA}^0$ treedt nagenoeg uitsluitend emissie in S op. Voor $r_{SA} < r_{SA}^0$ treedt ook overdracht op; deze is belangrijker naarmate r_{SA} kleiner is.

Wij bespreken nu nog de formule voor de overdrachtswaarschijnlijkheid door plaatsruilwisselwerking:

$$P_{SA}(\mathrm{ex}) = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int f_S f_A \mathrm{d}E. \quad . \quad (3)$$

Deze formule bevat uiteraard weer de overdekkingsintegraal. De grootheid Z kan niet direct uit optische experimenten verkregen worden; hij is evenredig met de zogenaamde plaatsruilintegraal

$$\int \left\{\psi_A^e(r_1)\psi_S^0(r_2)\right\}^* \frac{e^2}{(r_1 - r_2)} \left\{\psi_A^0(r_2)\psi_S^e(r_1)\right\} \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 . \quad . \; . \; . \quad (4)$$

In deze uitdrukking komen voor de plaatscoördinaten r_1 en r_2 van de beide elektronen alsmede de quantummechanische golffuncties ψ van de beide centra.

Het produkt tussen het eerste stel accolades geeft de eindtoestand aan: S is daarbij in de grondtoestand (ψ_S^0), A in de aangeslagen toestand (ψ_A^e). Het produkt tussen het tweede stel accolades geeft de begintoestand aan: S is daarbij in de aangeslagen toestand (ψ_S^e), A in de grondtoestand (ψ_A^0). Het ingewikkelde karakter van de plaatsruilintegraal is een gevolg van het feit dat elektron *1* zich in de begintoestand op S bevindt, maar in de eindtoestand op A. Het omgekeerde geldt voor elektron *2* (plaatsruil). Indien de ladingswolken van S en A elkaar niet overlappen, is Z nul en $P_{SA}(\mathrm{ex})$ eveneens. Is er echter enige overlapping, dan stoten de elektronen *1* en *2* elkaar af in het overlappingsgebied tussen S en A. Hierdoor kan de plaatsruil optreden. Daar de dichtheid van ladingswolken exponentieel afneemt met de afstand van het elektron tot de kern, zal ook de afstandsafhankelijkheid van Z exponentieel zijn en dus ook die van $P_{SA}(\mathrm{ex})$. Een noemenswaardige overlapping van de ladingswolken van twee kationen in een kristalrooster treft men alleen aan bij kationen die naaste buren zijn (onderlinge afstand 3 à 4 Å). Daarom is plaatsruiloverdracht ook beperkt tot kationen die elkaars buren in het rooster zijn. De kritische afstand voor deze overdracht zal nooit veel groter dan 4 Å zijn.

Wij wijzen er nog op dat in formule (3) de optische eigenschappen van S en A niet voorkomen (afgezien van de overdekkingsintegraal). Plaatsruiloverdracht is dus, in tegenstelling met die door coulombwisselwerking, niet gebonden aan de optische sterkte (overgangswaarschijnlijkheid) van de desbetreffende overgangen, en kan zelfs plaatsvinden naar een niveau van waaruit terugkeer naar de grondtoestand streng verboden is.

De formules voor de waarschijnlijkheid van de twee wijzen van energieoverdracht kunnen we als volgt in een verkorte vorm gieten. Voor overdracht door coulombwisselwerking geldt:

$$P_{SA} = g_{SA} E_{SA}, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

voor overdracht door plaatsruilwisselwerking:

$$P_{SA} = f_{SA} E_{SA}. \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

In deze twee analoge formules stelt E_{SA} de overdekkingsintegraal van de emissieband van S en de absorptieband van A voor. De grootheid g_{SA} bevat de optische sterkten van de relevante overgangen en een afstandsafhankelijkheid van het type r_{SA}^{-n}. De grootheid f_{SA} is evenredig met de overlapping van de ladingswolken van S en A en bevat daarom een exponentiële afstandsafhankelijkheid.

Wij willen deze theorie nu toepassen op een aantal specifieke gevallen en laten zien hoe sterk de luminescentie-eigenschappen kunnen variëren ten gevolge van verschillen in de overdrachtswaarschijnlijkheden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Specifieke voorbeelden

In *tabel X* hebben wij een aantal fosforen samengevat en als volgt onderverdeeld. De overdracht van een centrum S aan een centrum A vindt hetzij plaats over afstanden die groter zijn dan die tussen de naaste kationburen ($SA+$), hetzij over afstanden die gelijk zijn aan of kleiner zijn dan die tussen naaste buren ($SA-$). Dezelfde indeling maken we voor de overdracht van het ene centrum S aan het andere. De fosforen vallen dan in vier groepen uiteen ($SS+$ en $SA+$, $SS+$ en $SA-$, enz.). De kans op een hoog rendement van de emissie is natuurlijk het grootst bij een overdracht van het type $SA+$ of van het type $SS+$, en zeker als beide tegelijk mogelijk zijn.

Fosforen met $SS+$ en $SA+$

Een voorbeeld van een fosfor met $SS+$ en $SA+$ is (Y, Bi)VO_4. De vanadaatgroep fungeert hier als S, het Bi^{3+}-ion als A. Excitatie van de VO_4-groep door 254-nm-straling heeft een geelgroene emissie in het Bi^{3+}-centrum tot gevolg. We letten nu eerst op de luminescentie-eigenschappen van de VO_4-groep. Het blijkt dat YVO_4 zelf bij kamertemperatuur niet of nauwelijks luminesceert. De verklaring moet, naar we hebben kunnen aantonen, gezocht worden in concentratiedoving [23].

Dit valt af te leiden uit het verrassende feit dat de VO_4-groep bij 20 °C — en zelfs bij veel hogere temperatuur — wel emissie vertoont indien de concentratie van de VO_4-groepen verlaagd wordt. Wij kunnen dit nagaan dank zij het feit dat YPO_4 isomorf is met YVO_4, en er gemakkelijk mengkristallen mee vormt. De fosfaatgroep absorbeert de 254-nm-straling niet. Het blijkt nu dat bij de mengkristallenserie $YP_{1-x}V_xO_4$ voor $0 < x \leqslant 0{,}2$ het rendement van de blauwe vanadaatluminescentie onder excitatie met 254-nm-straling hoog en constant is. Voor $x > 0{,}2$ neemt het echter af. De concentratie aan vanadaatgroepen neemt dan zodanig toe dat de excitatie-energie door het rooster loopt van VO_4- naar VO_4-groep. Bij toenemend vanadiumgehalte x komt zodoende een steeds groter gedeelte van de excitatie-energie bij de imperfecte plaatsen in het rooster terecht, waar het voor emissie verloren gaat.

Uit onze experimenten hebben we een waarde voor de kritische afstand r_{SS}^0 voor de overdracht $VO_4 \rightarrow VO_4$ afgeleid: deze bedraagt ongeveer 8 Å [24]. In *fig. 26* hebben we het emissie- en excitatie- (= absorptie) spectrum van de vanadaatgroep gegeven. Men ziet dat beide banden elkaar inderdaad overdekken. Ook is getekend het absorptiespectrum van het Bi^{3+}-centrum in YVO_4. Dit valt in nog sterker mate samen

[23] G. Blasse, Philips Res. Repts. **23**, 344, 1968.
[24] G. Blasse, Philips Res. Repts. **24**, 131, 1969 (no. 2).

Tabel X. Een aantal fosforen, gerangschikt naar de aard van de atomen waartussen energie wordt overgedragen (A en S of S en S resp. aangeduid met SA en SS) alsmede naar de afstand waarover de energieoverdracht plaatsvindt. Een plusteken bij de symbolen SS en SA betekent dat de overdracht plaatsvindt over afstanden groter dan die tussen naaste kationburen in het rooster, een minteken dat de overdracht plaatsvindt over afstanden gelijk aan of kleiner dan die tussen naast kationburen.

	$SA+$	$SA-$
$SS+$	(Y, Bi, Eu)$Al_3B_4O_{12}$ $S = Bi^{3+}$; $A = Eu^{3+}$	(Y, Eu)VO_4 $S = VO_4$; $A = Eu^{3+}$
	(Y, Bi)VO_4 $S = VO_4$; $A = Bi^{3+}$	(Ce, Tb)BO_3 $S = Ce^{3+}$; $A = Tb^{3+}$
$SS-$	(Y, Tb)TaO_4 $S = TaO_4$; $A = Tb^{3+}$	(Y, Eu)NbO_4 $S = NbO_4$; $A = Eu^{3+}$
	Eu(Al, Cr)$_3B_4O_{12}$ $S = Eu^{3+}$; $A = Cr^{3+}$	(Ce, Tb)F_3 $S = Ce^{3+}$; $A = Tb^{3+}$

met de VO_4-emissie. We mogen dus wel aannemen dat P_{SA} zeker even groot, maar waarschijnlijk zelfs groter dan P_{SS} zal zijn. Dit verklaart nu waarom de fosfor (Y, Bi)VO_4, zelfs voor lage Bi^{3+}-concentraties bij aanslag in de VO_4-groep een hoog rendement van de Bi^{3+}-emissie vertoont. Zoals reeds is aangestipt, zal voor het geval dat $SS+$ en $SA+$ beide kunnen optreden, het rendement van de A-emissie voor excitatie in S altijd hoog zijn, tenzij de S- en A- concentratie beide zeer laag zijn. Dan immers zal niet alle excitatie-energie van S aan A worden overgedragen en nemen we naast emissie in A ook emissie in S waar. Inderdaad vertoont de samenstelling $Y_{0,99}Bi_{0,01}P_{0,99}V_{0,01}O_4$ in het geval van excitatie in de vanadaatgroep zowel de blauwe vanadaatemissie als de geelgroene van het Bi^{3+}-centrum.

Een nog extremer voorbeeld binnen deze klasse van

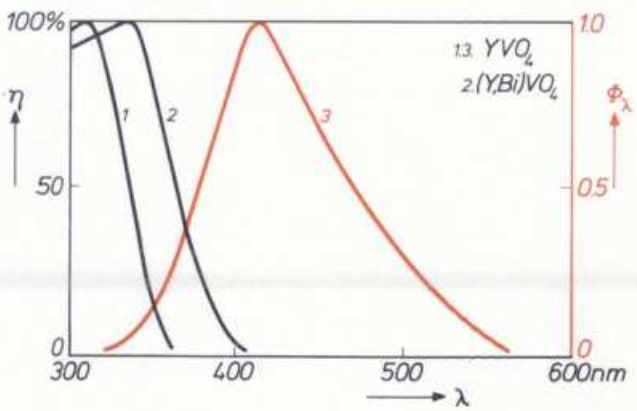

Fig. 26. Overdekking van emissiespectra (het stralingsvermogen Φ_λ uitgezet als functie van de golflengte λ van de exciterende straling) en absorptiespectra. Curve *3*: emissiespectrum van de VO_4-emissie van YVO_4. Curve *1*: excitatiespectra (η vs. λ; vgl. fig. 22) van dezelfde stof. Beschouwt men dit spectrum als absorptiespectrum, dan mag tot een zekere overdekking geconcludeerd worden. Curve *2*: excitatiespectrum van de Bi^{3+}-ionen van (Y, Bi)VO_4. Deze curve overdekt curve *3* nog sterker.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

fosforen is (Y, Bi, Eu)$Al_3B_4O_{12}$. Het Bi^{3+}-ion speelt hier de rol van *S* en het Eu^{3+}-ion die van *A*. De Bi^{3+}-Bi^{3+}-overdracht kan dankzij de hoge waarde van de overdekkingsintegraal (*fig. 27*) plaatsvinden over zeer grote afstand. Bij stoffen met de samenstelling $Y_{1-x}Bi_xAl_3B_4O_{12}$ treedt concentratiedoving van de Bi^{3+}-emissie reeds op indien *x* ongeveer 0,005 is. De kritische afstand voor de Bi^{3+}-Bi^{3+}-overdracht is hier niet minder dan ca. 35 Å [24]. De Bi^{3+}-emissieband overdekt niet alleen in aanzienlijke mate de Bi^{3+}-absorptieband, maar ook de ladingsoverdrachtabsorptieband van het Eu^{3+}-ion. De overgang van de grondtoestand naar de ladingsoverdrachttoestand heeft, als toegestane overgang, tevens een hoge absorptiesterkte. Ook voor de Bi^{3+}-Eu^{3+}-overdracht is de kritische afstand dus zeer groot. Fosforen bestaande uit $YAl_3B_4O_{12}$ met geringe Bi^{3+}- en Eu^{3+}-concentratie vertonen dan ook een hoog rendement van de Eu^{3+}-emissie bij aanslag in het Bi^{3+}-ion.

Om fosforen met een hoog rendement van de emissie in *A* te verkrijgen, is het niet noodzakelijk dat zowel de *SS*- als de *SA*-overdracht over grote afstand kan plaatsvinden. Het is voldoende als één van beide dit doet, zoals uit het volgende zal blijken.

Fosforen met SS+ en SA−

Een bekende fosfor uit deze klasse is (Y, Eu)VO_4. De VO_4-groep is hier *S* en werd hierboven reeds besproken. De rol van *A* wordt gespeeld door het Eu^{3+}-ion. Dat hier *SS+* geldt, werd boven reeds aangetoond. We kijken nu naar de overdracht $VO_4 \rightarrow Eu^{3+}$. De vanadaatemissie ligt in het blauwe gedeelte van het spectrum. Zoals betoogd in deel I van deze serie, heeft het Eu^{3+}-ion in dit spectrale gebied geen toegestane absorptieovergangen. Wel vindt men in het absorptiespectrum van Eu^{3+} in dit gebied een aantal zeer zwakke, scherpe absorptiepieken, die corresponderen met de streng verboden 4f-4f-overgangen binnen dit ion. Dit impliceert dat in formule (1) zowel Q_A als de overdekkingsintegraal een lage waarde hebben, zodat de waarschijnlijkheid voor overdracht van VO_4 aan Eu^{3+} door coulombwisselwerking klein zal zijn. Deze overdracht kan dus alleen over korte afstand plaatsvinden, d.w.z. we hebben hier een geval *SA−*. Een schatting van $r_{SA}{}^0$ geeft ongeveer 4 Å [24]. Voor deze afstand is P_{SA} ongeveer 10^4 s^{-1}.

De waarschijnlijkheid van overdracht van VO_4 naar Eu^{3+} door plaatsruilwisselwerking blijkt veel groter te zijn. Een schatting geeft een waarde van ongeveer 10^7 s^{-1}. Dat de overdracht van groepen zoals vanadaat, niobaat, wolframaat naar Z.A.-ionen plaatsheeft door plaatsruilwisselwerking, blijkt duidelijk uit de hoekafhankelijkheid van deze overdracht. Wij hebben dit voor een groot aantal gevallen onderzocht en willen

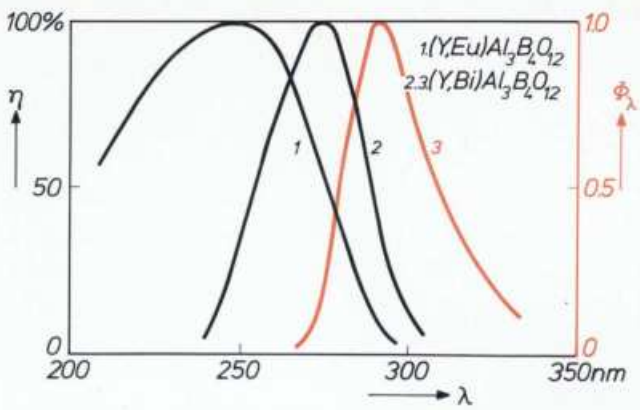

Fig. 27. De spectrale overdekking van het emissie- en excitatiespectrum van (Y, Bi)$Al_3B_4O_{12}$ (resp. de curven *3* en *2*) en van het emissiespectrum van (Y, Bi)$Al_3B_4O_{12}$ en het excitatiespectrum van (Y, Eu)$Al_3B_4O_{12}$ (resp. de curven *3* en *1*).

dit hier illustreren aan de hand van de fosforen (Y, Eu)$_2WO_6$ en (Gd, Eu)$_2WO_6$ [25]. Bij excitatie in de wolframaatgroep vertoont het quantumrendement van de Eu^{3+}-emissie een hoge waarde voor (Y, Eu)$_2WO_6$ en een lage waarde voor (Gd, Eu)$_2WO_6$. Het blijkt dat dit verschil in rendement terug te voeren is op het verschil in waarschijnlijkheid van energieoverdracht door de wolframaatgroep aan het Eu^{3+}-ion in beide roosters. Het verschil tussen de wolframaat-Eu^{3+}-configuratie in Y_2WO_6 en Gd_2WO_6 is dat de hoek W-O-Eu^{3+} in Y_2WO_6 ongeveer 180° en in Gd_2WO_6 ongeveer 90° bedraagt. Een hoekafhankelijkheid van de overdrachtswaarschijnlijkheid volgt niet uit de theorie voor overdracht door coulombwisselwerking, maar wel uit die voor overdracht door plaatsruilwisselwerking. In de laatste speelt, zoals betoogd, de overlapping van de ladingswolken van het W^{6+}-ion en het Eu^{3+}-ion een belangrijke rol. Het is bekend dat deze overlapping veel groter is voor de lineaire dan voor de rechthoekige configuratie. Dit verklaart de hogere waarschijnlijkheid voor de overdracht door de wolframaatgroep aan het Eu^{3+}-ion in (Y, Eu)$_2WO_6$. Een overdrachtsproces van dit type is natuurlijk beperkt tot korte afstanden.

Derhalve is (Y, Eu)VO_4 een voorbeeld van een fosfor met *SS+* en *SA−*. Het quantumrendement van de Eu^{3+}-emissie voor excitatie in de vanadaatgroep is hoog. Evenals voor de fosfor (Y, Bi)VO_4 kunnen we P_{SS} verkleinen door de vanadaatconcentratie te verlagen. Het blijkt dat in het systeem (Y, Eu)$V_{1-x}P_xO_4$ het rendement van de Eu^{3+}-emissie voor excitatie van de vanadaatgroep daalt indien *x* groter dan 0,8 wordt. Dan is P_{SS} dus zo laag geworden dat niet alle excitatiequanta het Eu^{3+}-ion meer bereiken. Inderdaad zien we dan ook dat voor $x > 0{,}8$ de blauwe vanadaatemissie optreedt naast de rode Eu^{3+}-emissie.

Een ander voorbeeld van een fosfor met *SS+* en *SA−* is (Ce, Tb)BO_3. Het quantumrendement van de Tb^{3+}-emissie voor excitatie in het Ce^{3+}-ion is hoog.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fysisch is dit voorbeeld volkomen analoog met (Y, Eu)VO_4, al zijn de chemische verschillen groot.

Het grondrooster $CeBO_3$ vertoont slechts een zwakke emissie. Dit wordt wederom veroorzaakt door concentratiedoving van de Ce^{3+}-emissie. Wordt de Ce^{3+}-concentratie verlaagd door het Ce^{3+}-ion in $CeBO_3$ te vervangen door het La^{3+}-ion, dat geen UV-straling absorbeert, dan treedt hij voldoend lage Ce^{3+}-concentratie efficiënte Ce^{3+}-luminescentie op. Deze situatie is dus geheel analoog met die bij Y(P, V)O_4. In $CeBO_3$ beweegt de excitatie-energie zich vlot door het rooster. Is geen activator aanwezig, dan gaat de excitatie-energie ten slotte verloren op een imperfecte plaats in het rooster. Voegen we echter Tb^{3+} toe, dan wordt de energie overgedragen aan het Tb^{3+}-ion [26]. Dit ion geeft een groene luminescentie. Om dezelfde redenen als boven aangevoerd voor de overdracht $VO_4 \rightarrow Eu^{3+}$ vindt de overdracht $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ plaats door plaatsruilwisselwerking.

De derde manier om efficiënte emissie uit *A* bij excitatie in *S* te krijgen is om een fosfor te maken met *SS*— en *SA*+. Dit zullen we nu laten zien.

Fosforen met SS— en SA+

Een goed voorbeeld van een dergelijke fosfor is (Y, Tb)TaO_4. De tantalaatgroep speelt hier de rol van *S*. Uit het feit dat de tantalaatemissie van $YTaO_4$ een zeer hoog rendement heeft [27], en dus geen concentratiedoving vertoont, volgt dat de kritische afstand voor de *SS*-overdracht klein is (*SS*—).

In *fig. 28* zijn de desbetreffende emissie- en excitatiespectra getekend. De TaO_4-emissie ligt ver in het UV-gebied en kan alleen geëxciteerd worden met straling waarvan de golflengte korter is dan 225 nm. Deze figuur laat zien wat de belangrijkste oorzaak is dat de overdracht $TaO_4 \rightarrow TaO_4$ een kleine overdrachtswaarschijnlijkheid heeft: de overdekking van de emissie- en excitatie- ofwel absorptieband is zeer gering en dientengevolge zal de spectrale overdekkingsintegraal klein zijn.

Willen we op basis van dit rooster efficiënte fosforen maken, dan moeten we trachten een geval *SA*+ te creëren, d.w.z. we moeten ervoor zorgen dat de *SA*-overdracht door coulombwisselwerking geschiedt. We worden nu geholpen door het feit dat de emissie van $YTaO_4$ zeer kortgolvig is. Heel veel activators die in het zichtbare gebied geen of alleen verboden absorptie vertonen, hebben in het UV-gebied toegestane absorptiebanden. Een voorbeeld is Tb^{3+}. In het zichtbare deel van het spectrum heeft dit ion alleen de zeer zwakke 4f-4f-absorpties, maar in het UV-gebied treffen we de toegestane 4f-5d-absorptie aan (zie I). Overdracht naar de 4f-niveaus over grote afstand is onmogelijk, wel echter naar het 5d-niveau. Fig. 28 toont dat de emissieband van $YTaO_4$ de brede absorptie- en excitatieband

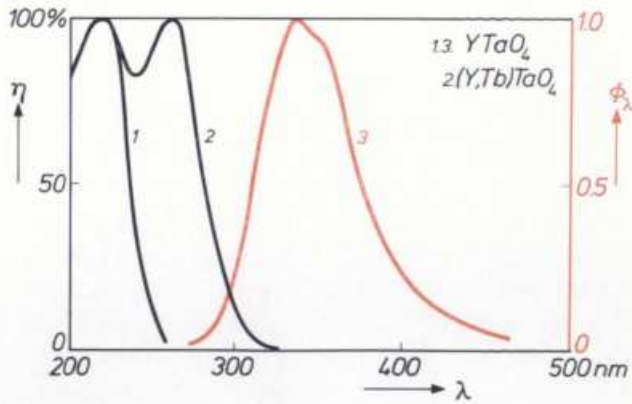

Fig. 28. Spectrale overdekking van de emissieband van $YTaO_4$ en de excitatieband van (Y, Tb)TaO_4 (resp. *3* en *2*). *1* is de excitatieband van $YTaO_4$. De spectrale overdekking van de emissie- en de excitatieband van $YTaO_4$ is zeer gering.

van het Tb^{3+}-ion in $YTaO_4$ inderdaad enigszins overdekt. Overdracht door coulombwisselwerking is dus mogelijk; de kritische afstand voor deze overdracht is ongeveer 10 Å [27].

Voor Eu^{3+} en Bi^{3+} in $YTaO_4$ doet zich een soortgelijke situatie voor.

Een ander voorbeeld van een fosfor met *SS*— en *SA*+ is Eu(Al, Cr)$_3B_4O_{12}$ [28]. Het Eu^{3+}-ion speelt dit keer de rol van *S* en het Cr^{3+}-ion die van *A*. Het rooster $EuAl_3B_4O_{12}$ vertoont een efficiënte Eu^{3+}-emissie. Het emissiespectrum is gegeven in *fig. 29*. Overdracht van

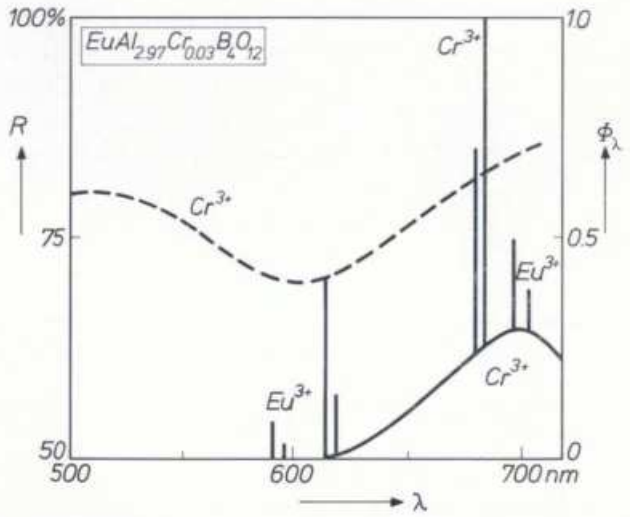

Fig. 29. Emissie van $EuAl_{2,97}Cr_{0,03}B_4O_{12}$ (getrokken curve) bij excitatie in de Eu^{3+}-ionen. De emissie bestaat uit een brede band met een maximum bij ca. 700 nm (Cr^{3+}-emissie) met daarop gesuperponeerd de Cr^{3+}-emissielijnen rondom 690 nm en de Eu^{3+}-emissielijnen (rondom 600 en 700 nm). Bij deze Cr^{3+}-concentratie is de overdracht $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ nog niet geheel volledig. De Cr^{3+}-absorptieband in het zichtbare deel van het spectrum manifesteert zich als dal in het reflexiespectrum (onderbroken curve). De Eu^{3+}-emissie rondom 600 nm wordt goed overdekt door deze Cr^{3+}-absorptieband.

[25] G. Blasse en A. Bril, J. chem. Phys. **45**, 2350, 1966.
[26] G. Blasse en A. Bril, J. chem. Phys. **51**, 3252, 1969 (no. 8).
[27] G. Blasse en A. Bril, J. Luminescence **3**, 109, 1970 (no. 2).
[28] G. Blasse en A. Bril, Phys. Stat. sol. **20**, 551, 1967.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Eu^{3+}- naar Eu^{3+}-ion is hier bijna onmogelijk. De spectrale overdekking van Eu^{3+}-emissie en -absorptie is zeer gering; bovendien is de onderlinge afstand tussen de Eu^{3+}-ionen vrij groot (ca. 6 Å). De vervanging van een klein gedeelte van de Al^{3+}-ionen van $EuAl_3B_4O_{12}$ door Cr^{3+} (b.v. 1%) heeft tot gevolg dat de Eu^{3+}-emissie nagenoeg verdwijnt, terwijl nu een efficiënte Cr^{3+}-emissie optreedt. Deze ligt in het rode en het nabije infrarode gedeelte van het spectrum (fig. 29); er treden zowel scherpe lijnen als een brede band op. Op dit merkwaardige emissiespectrum gaan we hier niet verder in. Fig. 29 toont ook de absorptiebanden van het Cr^{3+}-ion. De emissielijnen van het Eu^{3+}-ion bij ca. 600 nm worden goed overdekt door een Cr^{3+}-absorptieband. De kritische afstand voor de overdracht $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ is ongeveer 15 Å. Dat deze ondanks de goede spectrale overdekking niet nog hoger is, moet geweten worden aan het feit dat de Cr^{3+}-absorptieband slechts een matige absorptiesterkte (Q_A in formule 1) heeft. De overdracht $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ vindt ook plaats door coulombwisselwerking.

Fosforen met SS— en SA—

Ten slotte beschouwen we fosforen met *SS*— en *SA*—. Dit betekent dat het quantumrendement van de *A*-emissie voor excitatie van *S* steeds laag zal zijn, tenzij men de *A*-concentratie zeer hoog kan opvoeren zonder dat concentratiedoving van de *A*-emissie optreedt, een voorwaarde waaraan moeilijk te voldoen valt.

Ons eerste voorbeeld in deze paragraaf is (Y, Eu)NbO_4. Het Eu^{3+}-ion is hier *A*, de niobaatgroep *S*. De desbetreffende emissie- en excitatiespectra zijn gegeven in *fig. 30*. De verbinding $YNbO_4$ zelf vertoont

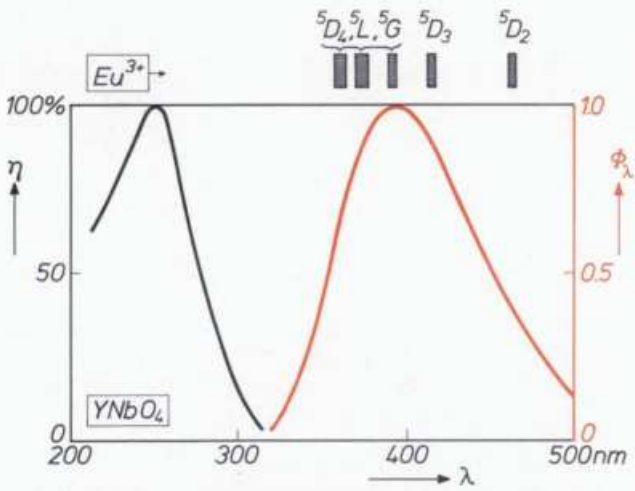

Fig. 30. Excitatie- (links) en emissieband (rechts) van de niobaatemissie van $YNbO_4$. De spectrale overdekking is zeer gering. Boven de figuur is de ligging van enige absorptielijnen van het Eu^{3+}-ion getekend. Deze corresponderen met overgangen tussen de grondtoestand en de aangegeven hogere toestanden. Men ziet dat de getekende absorptielijnen van het Eu^{3+}-ion goed overdekt worden door de niobaatemissie.

een efficiënte luminescentie. Dit duidt er reeds op dat de *SS*(niobaat-niobaat)-overdracht niet over grote afstand plaatsvindt. De kritische afstand voor deze overdracht is 4 Å, ongeveer gelijk aan de kortste Nb-Nb-afstand in het kristalrooster [24]. Dit betekent dus dat voor een geëxciteerde NbO_4-groep de waarschijnlijkheid P_S^r voor emissie gelijk is aan die voor overdracht P_{SS}. In fig. 30 zien we de oorzaak van de kleine overdrachtswaarschijnlijkheid: de spectrale overdekking van de niobaatemissie- en absorptieband is zeer klein. Voor de overdracht $NbO_4 \rightarrow Eu^{3+}$ geldt hetzelfde als boven gezegd is over de overdracht $VO_4 \rightarrow Eu^{3+}$. Ook deze gaat dus over betrekkelijk korte afstand. Inderdaad vertoont een fosfor met samenstelling $Y_{0,97}Eu_{0,03}NbO_4$ zowel rode Eu^{3+}-emissie als blauwe NbO_4-emissie indien de excitatie plaatsvindt in de niobaatgroep.

Het rendement van de Eu^{3+}-emissie van (Y, Eu)NbO_4 kan worden opgevoerd door de Eu^{3+}-concentratie op te voeren. Is deze concentratie hoger dan 10%, dan is dit rendement, ondanks het optreden van een zekere concentratiedoving, zelfs vrij hoog. Dit is hieraan te danken dat energieoverdracht over een grote afstand bij een dergelijke Eu-concentratie niet nodig is: bijna iedere geëxciteerde NbO_4-groep heeft wel een Eu^{3+}-ion als buur. De energieoverdracht tussen deze buren verloopt gemakkelijk doordat de hoek Nb-O-Eu^{3+} ongeveer 135° is.

Een ander voorbeeld van een fosfor met *SS*— en *SA*— is (Ce, Tb)F_3. In tegenstelling tot $CePO_4$,vertoont de Ce^{3+}-emissie van CeF_3 geen concentratiedoving. Integendeel, CeF_3 vertoont een UV-emissie met een hoog rendement. De waarschijnlijkheid voor *SS*-overdracht ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$) is dus klein. Boven hebben we al gezien dat de overdracht $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ ook beperkt is tot korte afstand. Het lage rendement van de Tb^{3+}-emissie in (Ce, Tb)F_3 voor excitatie in de Ce^{3+}-ionen moet dus toegeschreven worden aan het feit dat zowel *SS*— als *SA*— gelden. Voert men de Tb^{3+}-concentratie op tot 20%, dan verkrijgt men zelfs onder deze omstandigheden een efficiënte fosfor.

Andere gevallen

Wij hebben in het voorgaande steeds verondersteld dat de waarschijnlijkheid voor emissie van straling in *S* die voor een stralingsloze overgang binnen *S* verre overtreft ($P_S^r \gg P_S^{nr}$). Is dit niet het geval, dan wordt de kans op energieoverdracht natuurlijk geringer. De overdrachtswaarschijnlijkheid moet groter zijn dan de waarschijnlijkheden voor emissie en voor stralingsloos verlies samen ($P_{SA} > P_S^r + P_S^{nr}$), wil een aanmerkelijke energieoverdracht mogelijk zijn.

Wij hebben dit argument gebruikt om b.v. het lage rendement van de Eu^{3+}-emissie in (Sc, Eu)NbO_4 voor

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

aanslag in de niobaatgroep te verklaren. De factoren die de overdrachtswaarschijnlijkheden bepalen, zijn gelijk aan die in (Y, Eu)NbO_4. Toch is het rendement van de Eu^{3+}-emissie laag ten opzichte van dat in (Y, Eu)NbO_4. De oorzaak hiervan is dat reeds aanzienlijke stralingsloze verliezen optreden in de niobaatgroep in $ScNbO_4$. Dit blijkt uit het feit dat het rendement van de luminescentie van deze verbinding laag is (ca. 20%). Een belangrijk deel van de excitatie-energie gaat dus onmiddellijk na de aanslag als warmte verloren.

Ten slotte willen wij erop wijzen dat niet alle gevallen van concentratiedoving met de bovengenoemde theorie kunnen worden verklaard. Voor sommige gevallen van concentratiedoving is een geheel ander mechanisme noodzakelijk, dat niet op de hier beschreven energieoverdracht berust maar op een andere wisselwerking tussen de centra [29].

In hoofdlijnen samengevat komt hetgeen we in dit derde deel van het artikel besproken hebben neer op het volgende.

Energieoverdracht in fosforen met karakteristieke emissie alsmede een groot aantal gevallen van concentratiedoving van karakteristieke emissie kunnen goed worden verklaard door de theorie van Förster en Dexter. Beschouwen wij een fosfor waar de excitatie-energie door een centrum *S* wordt geabsorbeerd en door een centrum *A* geëmitteerd, dan is de grootte van het rendement van de *A*-emissie te verklaren en vaak zelfs te voorspellen door de waarschijnlijkheid van zowel de *SS*- als van de *SA*-overdracht te benaderen met behulp van de theorie. Efficiënte luminescentie vanuit *A* is meestal alleen mogelijk indien minstens één der beide overdrachtsprocessen kan plaatsvinden over een afstand die groot is ten opzichte van de kortste afstand tussen de desbetreffende centra die in het rooster voorkomt.

[29] Zie voor een korte samenvatting van de theorieën over concentratiedoving van karakteristieke luminescentie b.v. G. Blasse, J. Luminescence **1/2**, 766, 1970.

Résumé

Overzien wij, aan het slot van dit artikel gekomen, de huidige stand van zaken ten aanzien van onze kennis op het gebied der fosforen, dan kan men daarin drie hoofdtrekken onderscheiden.

1) De ligging van de energieniveaus van ionen in kristallen is in hoofdzaak goed bekend en de invloed van het moederrooster daarop kan kwalitatief verklaard worden.

2) De energieoverdracht tussen twee centra met karakteristieke emissie verloopt zoals we dat theoretisch verwachten, en dit inzicht kan met succes gebruikt worden om rendementen van fosforen te verklaren of te voorspellen.

3) De stralingsloze processen die binnen een luminescerend centrum plaats kunnen hebben, en speciaal de invloed van het moederrooster daarop, zijn slecht bekend en vormen de belangrijkste lacune in onze kennis omtrent fosforen met karakteristieke emissie. Desalniettemin is het ook hier mogelijk om zekere verklaringen op te stellen en om op grond van empirische regels voorspellingen te doen.

Samenvatting III. In dit deel van het artikel wordt het luminescentierendement behandeld voor fosforen met karakteristieke emissie waarbij de aanslagenergie niet door het emitterende centrum zelf (de activator *A*) wordt geabsorbeerd maar door een ander centrum (de sensibilisator *S*). Het rendement wordt in belangrijke mate bepaald door de waarschijnlijkheid van energieoverdracht van *S* aan *A*. Eerst worden de theorieën over energieoverdracht van Förster en Dexter behandeld. Vervolgens worden deze op een aantal gevallen toegepast. Behalve overdracht van *S* aan *A* blijkt ook overdracht van *S* aan *S* een rol te spelen. Fosforen waarin energieoverdracht een rol speelt, kunnen dan in vier groepen worden onderverdeeld, waarvoor resp. de combinaties gelden *SS*+ en *SA*+, *SS*+ en *SA*−, *SS*− en *SA*+, en *SS*− en *SA*− (hier duidt + overdracht over een afstand langer dan één atoomafstand aan en − overdracht over één atoomafstand of korter). Fosforen waarvoor geldt *SS*+ en/of *SA*+ zullen een hoog rendement voor *A*-emissie hebben.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (Val-de-Marne), Frankrijk *L*
Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH, Weißhausstraße, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Forschungslaboratorium Hamburg GmbH, Vogt-Kölln-Straße 30, 2000 Hamburg 54, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherches, 2 avenue Van Becelaere, 1170 Brussel (Boitsfort), België *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

H. Bacchi & G. Eschard: Caméras électroniques utilisant des tubes obturateurs à focalisation de proximité.
Onde électr. **50**, 295-301, 1970 (No. 4). *L*

J. R. A. Beale, R. Bridgen & A. R. Cusdin: Modelling of transistors for fast integrated logic circuits.
Electronics Letters **6**, 301-303, 1970 (No. 10). *M*

F. A. Bilsen & R. J. Ritsma (Institute for Perception Research, Eindhoven): Some parameters influencing the perceptibility of pitch.
J. Acoust. Soc. Amer. **47**, 469-475, 1970 (No. 2, Part 2).

G. Blasse: Some considerations on rare-earth activated phosphors.
J. Luminescence **1,2**, 766-777, 1970. *E*

G. Blasse: New compounds with eulytine structure: crystal chemistry and luminescence.
J. Solid State Chem. **2**, 27-30, 1970 (No. 1). *E*

G. Blasse & A. Bril: Some observations on the luminescence of β-Ga_2O_3.
J. Phys. Chem. Solids **31**, 707-711, 1970 (No. 4). *E*

G. Blasse & A. Bril: Energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in scandium borate.
J. Luminescence **3**, 18-20, 1970 (No. 1). *E*

G. Blasse & A. Bril: Observations on the luminescence of some oxides containing post-transition metal ions.
Mat. Res. Bull. **5**, 231-241, 1970 (No. 4). *E*

G. Blasse & A. Bril: Fluorescence and structure of barium zirconium trisilicate.
J. Solid State Chem. **2**, 105-108, 1970 (No. 1). *E*

H. van den Boom, J. C. M. Henning & J. P. M. Damen: Electron spin resonance on chromium doped $ZnGa_2O_4$.
Solid State Comm. **8**, 717-719, 1970 (No. 10). *E*

A. J. Bosman & H. J. van Daal: Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides.
Adv. in Phys. **19**, 1-117, 1970 (No. 77). *E*

H. Bouma (Institute for Perception Research, Eindhoven): Interaction effects in parafoveal letter recognition.
Nature **226**, 177-178, 1970 (No. 5241).

P. W. J. M. Boumans & F. J. M. J. Maessen (Laboratory for Analytical Chemistry University of Amsterdam): Optimum conditions for trace analysis of geological materials using a fusion technique in combination with a gas-stabilized d.c. arc.
Bol. geol. min. **80**, 437-444, 1969 (No. 5). *E*

C. J. Bouwkamp: Determination of the characteristic of a non-linear resistor by harmonic excitation.
Ingenieur **82**, ET 1-2, 1970 (No. 5). *E*

C. J. Bouwkamp: Theoretical and numerical treatment of diffraction through a circular aperture.
IEEE Trans. **AP-18**, 152-176, 1970 (No. 2). *E*

C. J. Bouwkamp & D. A. Klarner (Technical University of Eindhoven): Packing a box with Y-pentacubes.
J. recreat. Math. **3**, 10-26, 1970 (No. 1). *E*

P. B. Braun, J. Hornstra & J. I. Leenhouts: The crystal structure of the steroid 6β,7β-methylene-17β-hydroxy-androst-4-en-3-one 17-acetate.
Acta cryst. **B 26**, 352-356, 1970 (No. 4). *E*

A. Bril, G. Blasse & J. A. de Poorter: Fast-decay phosphors.
J. Electrochem. Soc. **117**, 346-348, 1970 (No. 3). *E*

J. J. van den Broek: The calculation of binary concentration profiles from diffusion-coefficient and lattice-constant data.
Philips Res. Repts. **25**, 405-414, 1970 (No. 6). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

E. Bruninx: The cyclotron, a new role for an old nuclear physics tool.
Kerntechnik, Isotopentechnik und -Chemie **12**, 226-228, 1970 (No. 5/6). *E*

K. H. J. Buschow & A. S. van der Goot: The crystal structure of some copper compounds of the type RCu_6.
J. less-common Met. **20**, 309-313, 1970 (No. 4). *E*

H. B. G. Casimir: Physics and industry.
Riv. Nuovo Cim. **1**, No. speciale, 17-29, 1969. *E*

C. Clausen & H. Dammann: Effects of intrinsic non-linearities on efficiency and image contrast of bleached holograms.
Optics Comm. **2**, 263-269, 1970 (No. 6). *H*

M. C. Collet: Recombination-generation centers caused by 60°-dislocations in silicon.
J. Electrochem. Soc. **117**, 259-261, 1970 (No. 2). *E*

R. W. Cooper & J. L. Page: Magneto-optic light modulators.
Radio and Electronic Engr. **39**, 302-304, 1970 (No. 6). *M*

C. Crevecoeur & H. J. de Wit: Electrical conductivity of Li doped MnO.
J. Phys. Chem. Solids **31**, 783-791, 1970 (No. 4). *E*

H. J. van Daal & K. H. J. Buschow: Investigations on the presence of the Kondo effect in the compound $CeAl_2$.
Les éléments des terres rares, Coll. Int. C.N.R.S. No. 180, Paris-Grenoble 1969, tome II, pp. 551-557; 1970. *E*

H. Dammann: Phase holograms of diffuse objects.
J. Opt. Soc. Amer. **60**, 1635-1639, 1970 (No. 12). *H*

R. Dändliker & K. Weiss: Reconstruction of the three-dimensional refractive index from scattered waves.
Optics Comm. **1**, 323-328, 1970 (No. 7). *E*

P. Delsarte & J. M. Goethals: Codes correcteurs d'erreurs et décodage par décision majoritaire.
Rev. MBLE **13**, 23-35, 1970 (No. 1). *B*

P. Delsarte & J. M. Goethals: Irreducible binary cyclic codes of even dimension.
Inst. Statist. Mimeo Series No. 600.27, Univ. Chapel Hill, N.C., May 1970. *B*

U. Dibbern: Mechanische Wirkungen von Funken.
Feinwerktechnik **74**, 289-295, 1970 (No. 7). *H*

G. Diemer & J. Volger: Wat denkt men wel van de fysica?
Ned. T. Natuurk. **36**, 164-165, 1970 (No. 10). *E*

A. M. van Diepen (Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam), **K. H. J. Buschow & H. W. de Wijn** (Natuurk. Lab. Univ. Amst.): Nuclear magnetic resonance and magnetic susceptibility of Pr_3Al_{11}, Nd_3Al_{11}, and $EuAl_4$.
J. chem. Phys. **51**, 5259-5263, 1969 (No. 12). *E*

H. J. A. van Dijk & J. de Jonge: Preparation of thin silicon crystals by electrochemical thinning of epitaxially grown structures.
J. Electrochem. Soc. **117**, 553-554, 1970 (No. 4). *E*

W. F. Druyvesteyn, W. J. A. Goossens & A. J. Smets: Experiments on size effects in helicon resonances.
J. low Temp. Phys. **2**, 103-112, 1970 (No. 1). *E*

W. F. Druyvesteyn & F. A. de Jonge: Static stability of hollow cylindrical magnetic domains.
Philips Res. Repts. **25**, 415-429, 1970 (No. 6). *E*

G. Engelsma: Low-temperature effects on phenylalanine ammonia-lyase activity in gherkin seedlings.
Planta **91**, 246-254, 1970 (No. 3). *E*

F. C. Eversteijn & H. L. Peek: Design considerations on the epitaxial growth of silicon from silane in a horizontal reactor.
Philips Res. Repts. **25**, 472-481, 1970 (No. 6). *E*

E. Fabre (R.T.C., La Radiotechnique-Compelec, Suresnes, France): Caractérisation de centres profonds dans l'arséniure de gallium, par des méthodes photocapacitives.
C. R. Acad. Sci. Paris **270B**, 848-851, 1970 (No. 13).

S. Garbe: CsF,Cs as a low work function layer on the GaAs photocathode.
Phys. Stat. sol. (a) **2**, 497-501, 1970 (No. 3). *A*

Y. Genin: Gaussian estimates and Kalman filtering. Theory and applications of Kalman filtering, editor C.T. Leondes, AGARDograph No. 139, pp. 51-63, 1970. *B*

Y. Genin & A. Thayse: Le satellite synchrone.
Rev. MBLE **13**, 1-22, 1970 (No. 1). *B*

J. M. Goethals: On *t*-designs and majority decoding.
Inst. Statist. Mimeo Series No. 600.29, Univ. Chapel Hill, N.C., June 1970. *B*

W. J. A. Goossens: A molecular theory of the cholesteric phase.
Physics Letters **31A**, 413-414, 1970 (No. 8). *E*

W. J. A. Goossens & D. Polder: Size effects in the resonances of nonlocal helicon waves.
Phys. Rev. **187**, 943-950, 1969 (No. 3). *E*

A. S. van der Goot & K. H. J. Buschow: The dysprosium-iron system: structural and magnetic properties of dysprosium-iron compounds.
J. less-common Met. **21**, 151-157, 1970 (No. 2). *E*

G. G. P. van Gorkom: A new Mn^{2+} centre in CaF_2.
J. Phys. Chem. Solids **31**, 905-912, 1970 (No. 5). *E*

H. Groenendijk: Problems in qualitative gas-chromatographic analysis of steroids on open-hole capillary columns.
Thesis, Eindhoven 1970. *E*

G. Groh: A new method for producing point holograms.
Opto-electronics **2**, 73-80, 1970 (No. 2). *H*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

G. Groh & G. Marie: Information input in an optical pattern recognition system using a relay tube based on the Pockels effect.
Optics Comm. **2**, 133-135, 1970 (No. 3). *H, L*

G. J. van Gurp: Flux-transport noise in superconductors.
Rev. Physique appl. **5**, 83-86, 1970 (No. 1). *E*

W. Gutknecht: Ein neues Verfahren zur empfindlichen Messung schnell veränderlicher Winkelgeschwindigkeiten.
VDI-Berichte No. 144, 91-94, 1970. *H*

P. Hansen: Anisotropie und Linienbreite von Übergangsmetallionen im starken oktaedrischen Kristallfeld.
Thesis, Hamburg 1970. *H*

E. E. Havinga & M. H. van Maaren: Superconductivity and band structure.
Physics Letters **31A**, 167-168, 1970 (No. 4). *E*

H. F. van Heek: Emission profile of the Mg resonance line by Zeeman scanning.
Spectrochim. Acta **25B**, 107-109, 1970 (No. 2). *E*

J. H. C. van Heuven & A. G. van Nie: Properties of microstrip lines on fused quartz.
IEEE Trans. **MTT-18**, 113-114, 1970 (No. 2). *E*

A. H. Hoekstra, W. L. Wanmaker & J. G. Verriet (Philips Lighting Division, Eindhoven): The formation of strontium and barium chlorapatite from strontium and barium orthophosphate and hydrochloric acid.
J. inorg. nucl. Chem. **32**, 2445-2448, 1970 (No. 7).

B. J. Hoetink (Philips Glass Division, Eindhoven): Process dynamics of a glass furnace following a step change of one of the batch components.
Glass Technol. **10**, 84-89, 1969 (No. 3).

E. P. Honig: Solid state chemistry and colloid chemistry.
Nature **225**, 537-538, 1970 (No. 5232). *E*

E. P. Honig & J. H. Th. Hengst: Current/voltage curves of $BaSO_4$ membranes.
Electrochim. Acta **15**, 491-499, 1970 (No. 3). *E*

F. D. Hughes & R. J. Tree: Warm electron effects in GaAs at low temperatures.
J. Physics C **3**, 1943-1948, 1970 (No. 9). *M*

B. B. van Iperen & H. Tjassens: An experimental CW klystron for generating 0.4-mm waves.
IEEE Trans. **ED-17**, 380-382, 1970 (No. 4). *E*

M. Jatteau: Equipement de thermographie médicale fonctionnant à 4 microns et 10 microns muni d'un dispositif de tracé des isothermes de haute précision.
Génie biol. méd. **1**, 60-65, 1970 (No. 2). *L*

M. Jatteau: Thermographie à 4 et 10 microns. Tracés précis d'isothermes. Applications médicales.
Onde électr. **50**, 458-467, 1970 (No. 5). *L*

C. J. Kapteyns & W. F. Knippenberg: The preparation of pure crystals of α-SiC.
J. Crystal Growth **7**, 20-28, 1970 (No. 1). *E*

J. T. Klomp & Th. P. J. Botden: Sealing pure alumina ceramics to metals.
Amer. Ceramic Soc. Bull. **49**, 204-211, 1970 (No. 2). *E*

J. E. Knowles: The effect of surface grinding upon the permeability of manganese-zinc ferrites.
J. Physics D **3**, 1346-1351, 1970 (No. 9). *M*

A. J. R. de Kock: Vacancy clusters in dislocation-free silicon.
Appl. Phys. Letters **16**, 100-102, 1970 (No. 3). *E*

E. Krätzig & J. Keller (Max von Laue/Paul Langevin-Institut, Garching, W.-Germany): Angular dependence of critical magnetic fields in superconducting films.
Phys. Stat. sol. **42**, 725-732, 1970 (No. 2). *H*

W. Kwestroo, J. H. van den Biggelaar & C. Langereis: The formation of PbO-SnO solid solutions.
Mat. Res. Bull. **5**, 307-313, 1970 (No. 5). *E*

J. I. Leenhouts: Een toepassing van de computer in de kristallografie.
Natuur en Techniek **38**, 24-31, 1970 (No. 1). *E*

W. Lems, R. Metselaar, P. J. Rijnierse & U. Enz: Lichtinduzierte Abnahme der Anfangssuszeptibilität in $Y_3Fe_5O_{12}$(Si) und $CdCr_2Se_4$(Ga).
Z. angew. Physik **29**, 87-90, 1970 (No. 1). *E*

W. Lems, R. Metselaar, P. J. Rijnierse & U. Enz: Light-induced increase in domain-wall stiffness in Si-doped YIG.
J. appl. Phys. **41**, 1248-1249, 1970 (No. 3). *E*

W. Lems & P. J. Rijnierse: Het fotomagnetisch effect: bestraling met licht heeft invloed op magnetische eigenschappen.
Ned. T. Natuurk. **36**, 171-174, 1970 (No. 11). *E*

B. Lersmacher, H. Lydtin & W. F. Knippenberg: Glasartiger Kohlenstoff.
Chemie-Ing.-Technik **42**, 659-669, 1970 (No. 9/10). *A, E*

J. Loeckx: An algorithm for the construction of bounded-context parsers.
Comm. ACM **13**, 297-307, 1970 (No. 5). *B*

K. Mouthaan: Niet-lineariteit van de lawine-looptijd-oscillator.
Ingenieur **82**, ET 4-7, 1970 (No. 5). *E*

K. Mouthaan: Two-frequency operation of the avalanche transit-time oscillator.
Proc. IEEE **58**, 510-512, 1970 (No. 3). *E*

A. G. van Nie: Short-term stability of harmonic oscillators.
Philips Res. Repts. **25**, 437-451, 1970 (No. 6). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

W. J. Oosterkamp, A. P. M. van 't Hof, W. J. L. Scheren & P. G. A. Teunissen: Different methods of X-ray colour television.
Medicamundi **14**, 160-167, 1969 (No. 3). *E*

A. J. G. Op het Veld & J. D. B. Veldkamp: Mechanical and microscopical investigation of SiC whiskers.
Fibre Sci. Technol. **2**, 269-281, 1970 (No. 4). *E*

G. den Ouden: Physical properties of the arc column.
Lastechniek **36**, 209-213, 1970 (No. 9) (Coll. Physics of the Welding Arc, Lausanne 1970, Doc. 212-184-70). *E*

L. G. Pittaway: Méthode de conception des jauges à extraction à l'aide de l'ordinateur.
Le Vide **25**, 146-154, 1970 (No. 147). *M*

L. G. Pittaway: Electron trajectories in ionization gauges.
J. Physics D **3**, 1113-1121, 1970 (No. 7). *M*

R. Plumier (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France) **& F. K. Lotgering:** Antiferromagnetic interactions between Fe^{3+} ions at a large distance in $Fe_{1/2}Cu_{1/2}Rh_2S_4$.
Solid State Comm. **8**, 477-480, 1970 (No. 6). *E*

A. Rabenau, H. Rau & G. Rosenstein: Telluride halides of gold.
J. less-common Met. **21**, 395-401, 1970 (No. 4). *A*

A. Rabenau, H. Rau & G. Rosenstein: Zur Systematik der Tellurhalogenide: Te_2Br und Te_3Cl_2.
Angew. Chemie **82**, 811-812, 1970 (No. 19). *A*

H. Rau & A. Rabenau: Vapour pressure measurements in the copper-selenium system.
J. Solid State Chem. **1**, 515-518, 1970 (No. 3/4). *A*

J. J. Robillard & J. P. Gilbert: Nouveaux systèmes d'affichage d'informations, I, II.
Techniques Philips 1970: No. 1, pp. 2-23; No. 3, pp. 2-14. *L*

C. J. M. Rooijmans: Studies on oxides and chalcogenides under high-pressure conditions.
Les propriétés physiques des solides sous pression, Coll. Int. C.N.R.S. No. 188, Grenoble 1969, pp. 393-401; 1970. *E*

T. E. Rozzi: Phase-compensated asymmetric directional couplers for the design of decade-wide quadrature hybrids.
Proc. IEE **117**, 704-708, 1970 (No. 4). *E*

K. H. Sarges: Ultrasonic attenuation due to charge carriers in semiconductors and semimetals.
Phys. Stat. sol. **42**, 219-230, 1970 (No. 1). *H*

J. P. M. Schalkwijk: A formal language approach to two-way communication.
Philips Res. Repts. **25**, 430-436, 1970 (No. 6). *E*

H. Schemmann: Selbstanlaufender Synchronmotor mit dauermagnetischem Läufer.
VDE-Fachber. **26**, 70-75, 1970. *A*

G. Schulten: Über die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen in dielektrischen Mischkörpern.
Thesis, Bochum 1970. *H*

G. Schulten: Dielektrische Mischwerkstoffe — optische Eigenschaften und Anwendungen im Mikrowellenbereich.
Elektro-Anzeiger **23**, 339-342, 1970 (No. 16). *H*

E. Schwartz & W. Mecklenbräuker (Technische Hochschule Darmstadt): Die obere Grenze der Güte passiver Zweipole.
Nachrichtentechn. Z. **23**, 231-232, 1970 (No. 5). *A*

M. Sintzoff: Introduction à la description de l'ALGOL 68.
Rev. fr. Inform. Recherche opér. **3**, No. B-3, 3-16, 1969. *B*

I. H. Slis (Institute for Perception Research, Eindhoven): What causes the voiced-voiceless distinction?
Proc. 6th Int. Congress of Phonetic Sciences, Prague 1967, pp. 841-844; 1970.

I. H. Slis (Institute for Perception Research, Eindhoven): Articulatory measurements on voiced, voiceless and nasal consonants — a test of a model.
Phonetica **21**, 193-210, 1970 (No. 4).

L. A. Æ. Sluyterman & M. J. M. de Graaf: The fluorescence of papain.
Biochim. biophys. Acta **200**, 595-597, 1970 (No. 3). *E*

L. A. Æ. Sluyterman & J. Wijdenes: An agarose mercurial column for the separation of mercaptopapain and nonmercaptopapain.
Biochim. biophys. Acta **200**, 593-595, 1970 (No. 3). *E*

E. C. Snelling: The significance of material properties in ferrite applications.
Proc. Brit. Ceramic Soc. No. 18, 87-106, 1970. *M*

M. J. Sparnaay: Adsorption properties of heterogeneous surfaces.
Clean surfaces: their preparation and characterization for interfacial studies, editor G. Goldfinger, publ. Dekker, New York 1970, pp. 153-165. *E*

M. J. Sparnaay & J. M. Morabito: RMS displacements on liquid and solid surfaces.
Surface Sci. **21**, 178-180, 1970 (No. 1). *E*

B. J. Stocker, M. J. Plummer & A. A. Turnbull: Photoluminescence from epitaxial and polycrystalline layers of gallium arsenide.
J. Physics D **3**, 1299-1302, 1970 (No. 8). *M*

J. S. Sussenbach & P. J. Strijkert: Arginine metabolism in Chlamydomonas reinhardi. A new type of citrulline degradation.
FEBS Letters **7**, 274-276, 1970 (No. 3). *E*

G. W. Tichelaar: Lastechnologie in Japan.
Lastechniek **36**, 94-97, 1970 (No. 5). *E*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

H. J. L. Trap: Les effets de quelques traitements conventionnels sur la conductibilité superficielle du verre.
Verres et Réfr. **23**, 28-37, 1969 (No. 1). *E*

H. M. G. J. Trum & J. C. Diels: Quiet turbine for high speed optical applications.
J. Physics E **3**, 564, 1970 (No. 7). *E*

T. S. te Velde: Mono-grain layer solar cells.
Performance forecast of selected static energy conversion devices, 29th Meeting of AGARD Propulsion and Energetics Panel, Liège 1967, pp. 927-941. *E*

C. H. F. Velzel: Fringe contrast and fringe localization in holographic interferometry.
J. Opt. Soc. Amer. **60**, 419-420, 1970 (No. 3). *E*

M. L. Verheijke: Calculated efficiencies of NaI(Tl) scintillation crystals for Marinelli beakers with aqueous sources.
Int. J. appl. Rad. Isot. **21**, 119-126, 1970 (No. 3). *E*

M. T. Vlaardingerbroek & J. J. Goedbloed: On the theory of noise and injection phase locking of IMPATT diode oscillators.
Philips Res. Repts. **25**, 452-471, 1970 (No. 6). *E*

Q. H. F. Vrehen, A. Broese van Groenou & J. G. M. de Lau: Relaxation of ferromagnetic precession by excitation of spin waves in polycrystalline nickel-cobalt ferrites.
Phys. Rev. B **1**, 2332-2347, 1970 (No. 5). *E*

A. Walraven: Energy and motion of vortex rings in liquid helium II in the presence of various plane obstacles.
Phys. Rev. A **1**, 145-157, 1970 (No. 1). *E*

K. Walther: ^{55}Mn-nuclear acoustic resonance in MnTe.
Physics Letters **32A**, 201-202, 1970 (No. 3). *H*

K. Weiss: Überführungswärme von Störstellen in Kristallen, I. Überlegungen zur Theorie der Überführungswärme von elektrisch neutralen Frenkel-Defekten.
Berichte Bunsen-Ges. phys. Chemie **74**, 227-234, 1970 (No. 3). *E*

K. Weiss: Bandabstand und Überführungswärme elektronischer Störstellen in dotiertem AgBr.
Berichte Bunsen-Ges. phys. Chemie **74**, 235-240, 1970 (No. 3). *E*

K. Weiss: Fehlordnung und Störstellenfluß in elastisch verformten Kristallen.
Z. phys. Chemie Neue Folge **69**, 29-46, 1970 (No. 1/2). *E*

A. Wiericks: Ein schnelles und empfindliches Wattmeter.
Int. elektron. Rdsch. **24**, 110-112, 1970 (No. 4). *A*

S. Wittekoek & P. F. Bongers: Magneto-optical investigation of the band edge of $CdCr_2S_4$ and related absorption measurements on Cr-doped $CdIn_2S_4$.
IBM J. Res. Devel. **14**, 312-314, 1970 (No. 3). *E*

Inhoud van Philips Telecommunication Review **29**, No. 3, 1971:

P. W. L. van Iterson: An automatically tuned HF receiving system (RO 100 series) (pp. 89-102).
M. M. Jung: Calculation of the blocking probability at small private automatic branch exchanges having fully available connecting circuits and exchange line relay sets (pp. 103-113).
J. Noordanus: The SR 665 and SR 675 all-solid-state radio link equipment for the 6 and 7 GHz band (pp. 114-136).
L. H. Slotboom: The DS 714 system employed in the Weather Message Switching Centre at Kansas City (pp. 137-140).
A. Potuit: 12 MHz coaxial line equipment type 8TR 317 for India (pp. 140-141).

Inhoud van Electronic Applications **30**, No. 1, 1970:

J. Koch: Calculation of a centre-pole loudspeaker magnet (pp. 1-16).
Pulse modulator thyristor for use with magnetrons (p. 17).
Advances in "Plumbicon" camera tube design (pp. 18-32).
Deflection principles for 110° colour television (pp. 33-38).
P. A. Neeteson: Flip-flop scalers for arbitrary factors (pp. 39-43).

Inhoud van Valvo Berichte **16**, No. 2, 1970:

K. Juhnke: Die Entwicklung eines integrierten Farbartverstärkers für Farbfernseh-Empfänger (pp. 37-50).
K. Nerstheimer: Die Entwicklung einer integrierten Leuchtdichtekombination für Farbfernseh-Empfänger (pp. 51-63).

Jaargang 31, 1970, no. 10 blz. 313-348 Verschenen 27 juli 1971

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!